



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SCHNAIDER SHAYANE VIEIRA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE CLASSIFICAÇÃO SARA  
DE ÓLEOS BRUTOS E ESTUDO DA REDUÇÃO DE ESCALA**

***EVALUATION OF THE METHODOLOGY FOR CRUDE OILS  
SARA CLASSIFICATION AND A SMALL-SCALE STUDY***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SCHNAIDER SHAYANE VIEIRA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE CLASSIFICAÇÃO SARA  
DE ÓLEOS BRUTOS E ESTUDO DA REDUÇÃO DE ESCALA**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.**

***EVALUATION OF THE METHODOLOGY FOR CRUDE OILS  
SARA CLASSIFICATION AND A SMALL-SCALE STUDY***

*Master dissertation presented to the  
Graduate Programm in Chemistry of  
the Federal University of Sergipe to  
obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Silva, Schnaider Shayane Vieira da

S586a      Avaliação da metodologia de classificação SARA de óleos brutos e estudo da redução de escala / Schnaider Shayane Vieira da Silva; orientador Alberto Wisniewski Jr.. - São Cristóvão, 2016.

98 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Petróleo - Separação. 2. Análise cromatográfica. 3. Cromatografia a gás. 4. Espectrometria de massas. I. Wisniewski Jr., Alberto, Orient. II. Título.

CDU 665.612



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SERGIPE  
Programa de Pós-graduação em  
Química - PPGQ



### FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação  
de Mestrado de Schnaider Shayane Vieira da Silva  
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de Sergipe em  
04/03/2016.

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior  
Departamento de Química-UFS

Prof.ª Dr.ª Flaviana Cardoso Damasceno  
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Georgiana Feitosa da Cruz  
Setor de Geologia e Geoquímica – UENF

## RESUMO

O petróleo ou óleo bruto é uma mistura complexa formada por hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos, além de outros compostos contendo enxofre, oxigênio, nitrogênio e constituintes organometálicos complexados com níquel e vanádio. Para a caracterização de óleos brutos, um dos métodos mais empregados é o método de separação por classes SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos). Este método apresenta algumas desvantagens, como o gasto excessivo de solventes e adsorventes, e longo tempo de análise. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do fracionamento SARA pelo método convencional e realizar a miniaturização do procedimento. Neste estudo foram utilizadas 7 amostras de óleo bruto do Campo de Carmópolis (SE) provenientes das estações Mercês e Jericó, que foram obtidas pelo processo de recuperação avançada com injeção de vapor. A miniaturização do método SARA mostrou-se promissora em relação à técnica convencional, atendendo aos critérios da metodologia e apresentando recuperação entre 87-98%. A análise por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS) contribuiu para confirmar a eficiência na separação das frações pela macro e microcoluna através do monitoramento seletivos de íons ( $m/z$  142, 156 e 170). O estudo das áreas relativas tanto por Cromatografia Gasosa com detector de Ionização por Chama (GC-FID) quanto por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (GC-MS) mostrou para as frações da macro e microcoluna, que a fração de compostos saturados quando comparada com o malteno apresentaram perfis e áreas relativas equivalentes, demonstrando que o sistema cromatográfico a gás é inapropriado para a análise das frações aromática e resinóica. As frações aromática (15-19%) e resinóica (14-16%), quando analisadas isoladamente, não apresentaram áreas relativas dos picos equivalentes aos percentuais gravimétricos isolados, confirmando a discriminação do sistema cromatográfico para frações mais polares dos óleos.

**Palavras-chave:** óleo bruto, SARA, miniaturização, GC/MS, CG/FID

## ABSTRACT

Petroleum or crude oil is a complex mixture formed by aliphatic, aromatic and naphthenic hydrocarbon, and other compounds containing sulfur, oxygen, nitrogen, and organometallic constituent complexed with nickel and vanadium. To crude oil characterization the separation by classes SARA (saturated, aromatics, resins and asphaltenes) is one of the most applied method. This method presents certain disadvantages such as excessive expense of solvents, adsorbents and lengthy analysis time. In this context, this study aims to evaluate the SARA fractionation efficiency by the conventional method and by reducing scale. In this study, it was used 7 different samples of crude oil from Carmópolis field from the Mercês and Jericó stations, provided by advanced recovery process with steam injection. The miniaturization of the SARA method has shown promise in relation to the conventional technique, meeting the criteria of the methodology and presenting recovery between 87-98%. Analysis by GC/MS contributed to confirm the efficiency of the separation of fractions by the macro and micro column through selective ion monitoring ( $m/z$  142, 156 and 170). The relative areas for both the GC-FID and by GC-MS chromatograms showed to the fractions of macro and micro column that the fraction of saturated compounds compared with Malteno showed similar relative profiles and areas, demonstrating that the gas chromatographic system is inappropriate to the analysis of aromatic and resin fraction. However, the aromatic (15-19%) and resin fraction (14-16%), when analyzed separately, showed no relative areas equivalent to the isolated gravimetric percentage, confirming the discrimination of the chromatographic system to more polar fractions of oils.

**Palavras-chave:** crude oil, SARA, miniaturization, GC/MS, GC/FID.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reservas nacionais de petróleo provadas em 2014. Fonte: ANP (2015) [21].	4
Figura 2- Distribuição da produção de petróleo por campo no estado de Sergipe. Fonte: ANP(2015) [26]	6
Figura 3- Origem do fitano e pristano a partir do fitol. Adaptado de Peters <i>et al</i> , 2005)[15].	11
Figura 4- Análise SARA correlacionada às propriedades físicas do petróleo. Fonte: Ancheta (2011) [61].	13
Figura 5- Estrutura molecular do Pristano	18
Figura 6- Exemplo de alguns compostos aromáticos presentes em óleos brutos.	19
Figura 7- Representação de estruturas da fração resinóica. Fonte: Verstraete <i>et al.</i> , (2010) [56].	20
Figura 8- Representação de molécula de asfaltenos. Fonte: Verstraete <i>et al.</i> , (2010) [54]	21
Figura 9- Representação do estado de Sergipe (A) com ampliação da região de Carmópolis (B). Fonte: ANP(2015).	24
Figura 10- Procedimento do Fracionamento SARA em macrocoluna.	28
Figura 11- Cromatograma obtido por GC/FID mostrando a distribuição de n-alcenos ( $C_{11}$ a $C_{38}$ ) e os biomarcadores pristano (Pr) e fitano (Ft) para o óleo bruto da amostra AM-0841.	33
Figura 12- Asfaltenos precipitados em n-heptano pelo método descrito no item 3.3.4 para a amostra AM-1194.	42
Figura 13- Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e a viscosidade (figura inserida) para amostras de óleos brutos.	44
Figura 14- Cromatograma no modo (MSI) para aromáticos de razão $m/z$ 142 (metil-naftaleno), 156 (dimetil-naftaleno) e 170 (trimetil-naftaleno) da amostra AM-0071.	47
Figura 15- Cromatograma de íons seletivos para os aromáticos: $m/z$ 142, 156 e 170 da amostra AM-0071.	49
Figura 16- Cromatograma da corrente total de íons (TICC) da fração aromática da amostra AM-0453	49
Figura 17- Cromatograma da corrente total de íons (TICC) da fração aromática obtida a partir da cromatografia em coluna aberta com diâmetro interno de 1,0 cm da amostra AM-0453 (Tabela15, Exp. 5).	50
Figura 18- Cromatograma de massas do íon $m/z$ 170, característicos dos trimetil-naftalenos da fração aromática para a amostra AM-1209.	51
Figura 19- Cromatograma de íons seletivos (MSI) para aromáticos de razão $m/z$ 142 (metil-naftaleno), 156 (dimetil-naftaleno) e 170 (trimetil-naftaleno) da amostra AM-0453 referente à microcoluna.	57
Figura 20- Comparação entre o rendimento das frações de saturados em macro e microcoluna.	58

Figura 21- Comparação do rendimento das frações de aromáticos em macro e microcoluna. ....	59
Figura 22- Comparação do rendimento das frações resinóicas em macro e microcoluna. ....	59
Figura 23- Comparação do rendimento das frações de compostos polares em macro e microcoluna. ....	60
Figura 24- Comparação entre as recuperações do método em macro e microcoluna. ....	61
Figura 25- Espectro no Infravermelho das amostras de óleos brutos. ....	62
Figura 26- Espectro no infravermelho do Malteno da amostra AM-0841. ....	63
Figura 27- Espectro no infravermelho para a fração saturada obtida através do fracionamento em macrocoluna. ....	63
Figura 28- Espectro no infravermelho para a fração aromática obtida através do fracionamento em macrocoluna. ....	64
Figura 29- Espectro no infravermelho da fração Resinóica obtida através do fracionamento em macrocoluna. ....	64
Figura 30- Análises termogravimétricas dos óleos brutos e ampliação na região entre 600 °C e 900 °C. ....	66
Figura 31- Áreas relativas totais do malteno e suas frações SARA referentes à macrocoluna. ....	68
Figura 32- Cromatogramas da corrente total de íons (TICC) do malteno e da fração saturada da amostra AM-0071 obtidas através da macrocoluna. ....	69
Figura 33- Correlação das áreas totais de n-alcanos dos maltenos e saturados obtidos a partir do fracionamento em macrocoluna. ....	69
Figura 34- Cromatograma da fração aromática da amostra AM-0314. ....	70
Figura 35- Cromatograma da fração resinóica da amostra AM-0860. ....	71
Figura 36- Áreas totais do malteno e suas frações (Saturados, Aromáticos e Resinas) referentes à microcoluna. ....	72
Figura 37- Áreas totais de n-alcanos dos maltenos e saturados obtidos a partir do fracionamento em microcoluna. ....	73
Figura 38- Áreas relativas das frações de saturados da macro e microcoluna. ....	74
Figura 39- Cromatograma da fração saturada da macro e microcoluna para a amostra AM-0314. ....	74
Figura 40- Áreas relativas totais das frações de aromáticos da macro e microcoluna. ....	75
Figura 41- Cromatograma da fração saturada da macro e microcoluna para a amostra AM-0314. ....	76
Figura 42- Resultados das áreas relativas das frações resinóicas da macro e microcoluna. ....	76
Figura 43- Cromatograma da fração resinóica da macro e microcoluna para a amostra AM-1194. ....	77
Figura 44- Espectro de massas do ácido hexadecanóico da amostra AM-0453. ....	77
Figura 45- Espectro de massas do ácido octadecanóico da amostra AM-0453. ....	78



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Análise elementar do petróleo. Fonte: Farah e Araújo (2012) [28]. ....	7
Tabela 2- Aplicação dos métodos de fracionamento SARA por cromatografia em coluna aberta. ....	14
Tabela 3- Diferença entre as metodologias realizadas no fracionamento SARA em macrocoluna. ....	29
Tabela 4- Diferença entre as metodologias utilizadas no fracionamento SARA em microcoluna. ....	30
Tabela 5- Parâmetros cromatográficos aplicados na análise de óleo bruto. ....	31
Tabela 6- Parâmetros de operação do sistema GCMS-QP2010. ....	32
Tabela 7- CPI e razão Pr/Ft para as amostras de óleos brutos. ....	34
Tabela 8- Análise elementar dos óleos brutos (% m/m). ....	35
Tabela 9- Análise elementar dos óleos brutos após desemulsificação das amostras. ....	36
Tabela 10- Dados de EDX dos óleos brutos em estudo. ....	38
Tabela 11- Densidade e API dos óleos brutos em estudo. ....	40
Tabela 12- Teor de asfaltenos dos óleos brutos. ....	42
Tabela 13- Parâmetros reológicos, K (Índice de Consistência) e n (Índice do comportamento do fluxo) obtidos a partir do modelo de lei de potência, de amostras de óleos brutos. ....	45
Tabela 14- Rendimento SARA dos óleos brutos obtido pela metodologia adaptada por Santos <i>et al</i> (2015) para a macrocoluna. ....	47
Tabela 15- Experimentos realizados através da cromatografia em coluna aberta (CCA) para a macrocoluna. ....	48
Tabela 16- Rendimento das frações SARA de óleos brutos após a otimização ..... 51	51
Tabela 17- Resultados da diferença percentual entre a metodologia M1 e M2 para cada fração do óleo bruto realizado em macrocoluna. ....	53
Tabela 18- Rendimento SARA obtido pelo método da microcoluna (metodologia adaptada por Bastow, 2007) item 3.3.6.2. ....	55
Tabela 19- Experimentos realizados para a otimização da microcoluna. ....	56
Tabela 20- Rendimentos das frações SARA de óleos brutos realizado através da microcoluna após a otimização (Tabela 19, Exp. 4) ....	57
Tabela 21- Porcentagens da formação de coque das amostras de óleos brutos ..... 67	67
Tabela 22 - Comparação entre os percentuais gravimétricos a partir do fracionamento SARA em macrocoluna e os percentuais das áreas relativas em relação ao malteno a partir da análise em GC-FID. ....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BDEP	Banco de Dados de Exploração e Produção
CCA	Cromatografia em Coluna Aberta
GC-MS	Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas
GC-FID	Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama
CPI	Índice Preferencial de Carbono
EDX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
Ft	Fitano
HC	Hidrocarbonetos
IV	Infravermelho
MSI	Monitoramento Seletivo de Íons
Pr	Pristano
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
TICC	Cromatograma da Corrente Total de Íons
TLC	Cromatografia em Camada Delgada
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
SFC	Cromatografia de Fluido Supercrítico
SPE	Extração em Fase Sólida

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Petróleo.....	2
1.2	Petróleo no Brasil .....	3
1.3	Geoquímica da Bacia Sedimentar Sergipe- Alagoas .....	4
1.4	Composição Química do Petróleo.....	6
1.4.1	Biomarcadores .....	9
1.5	Métodos de Fracionamento SARA.....	12
1.5.1	Métodos Clássicos .....	12
1.5.2	Métodos Não Clássicos.....	17
1.5.3	Classificação SARA .....	18
1.6	Métodos Cromatográficos de Análise .....	21
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Geral .....	23
2.2	Específicos.....	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1	Campo de Estudo .....	24
3.2	Amostragem .....	24
3.3	Caracterização Química .....	25
3.3.1	Análise Elementar .....	25
3.3.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) .....	26
3.3.3	Densidade.....	26
3.3.4	Análise Reológica.....	26
3.3.5	Determinação dos compostos voláteis, precipitação dos asfaltenos e preparação da solução maltênica. ....	27
3.3.6	Desenvolvimento do Método SARA .....	27
3.3.7	Espectroscopia no Infravermelho .....	30
3.3.8	Termogravimetria.....	30
3.3.9	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID) .....	30
3.3.10	Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas (GC/MS) e GC/FID. ....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33

4.1	Análise de óleos brutos por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC/FID).....	33
4.1.1	Distribuição de alcanos nos Óleos Brutos.....	33
4.1.2	Índice Preferencial de Carbono (CPI) e Razão dos Isoprenóides..	34
4.2	Análise elementar .....	35
4.3	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	37
4.4	Densidades dos óleos Brutos .....	40
4.5	Teor de Asfaltenos .....	41
4.6	Análise reológica dos óleos brutos.....	43
4.7	Fracionamento SARA em macrocoluna .....	46
4.7.1	Comparação entre as metodologias SARA realizadas na macrocoluna .....	53
4.8	Fracionamento SARA em microcoluna.....	54
4.9	Espectroscopia no Infravermelho .....	61
4.9.1	Infravermelho de óleos brutos .....	61
4.9.2	Infravermelho das Frações (Saturados, Aromáticos e resinas) e Malteno obtidas da macrocoluna. ....	62
4.10	Termogravimetria.....	65
4.11	Cromatografia Gasosa / Ionização por Chama (GC/FID) .....	68
4.11.1	Análise do fracionamento SARA realizado em macrocoluna.....	68
4.11.2	Análise do fracionamento SARA realizado em microcoluna .....	72
4.11.3	Comparação entre a macro e microcoluna .....	73
5	CONCLUSÕES.....	79
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	79
7	REFERÊNCIAS .....	80
8	APÊNDICE .....	87
I.	Espectros de infravermelho das frações de óleo bruto realizados conforme os parâmetros descritos no item 3.3.7. ....	87
II.	Cromatogramas das amostras de óleos brutos realizados conforme os parâmetros descritos no item 3.3.9. ....	91
III.	Cromatograma de massas dos íons m/z 128, 142, 152, 154, 156, 166, 178, 184, 198, 202, 212, 226,228,252,276,278 para a amostra AM-1209. ....	94

*Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, Ana Rute e Gibson Amâncio e ao meu noivo, Flétisson Prescinca, por todo apoio e carinho.*

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.*

(Marthin Luther King)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, digno de toda honra, glória e poder. Por ser meu guia, meu porto seguro, minha força, minha razão de viver. Obrigada por sempre estar presente na minha vida, por me manter firme frente aos obstáculos encontrados durante essa caminhada, e por ter me dado forças para conseguir concluir esta etapa da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr., por toda compreensão, paciência e atenção durante o desenvolvimento desse trabalho. Francamente, agradeço por toda dedicação, por não medir esforços para me ajudar, e com toda paciência compartilhar com clareza novos conhecimentos, que contribuíram para meu crescimento profissional. Principalmente, me fazendo enxergar a química com outros “olhos”, aflorando cada vez mais minha paixão pela pesquisa. Profissional de admirável competência e excelente pesquisador.

Aos meus pais, Ana Rute e Gibson Amâncio, por todo cuidado e carinho para comigo, por sempre acreditarem em mim, e não medir esforços para me ajudar, sempre me dando força e palavras de vitória. E por muitas vezes abrirem mãos dos seus próprios sonhos para sonharem comigo. Obrigada pelo amor incondicional e tudo que fizeram por mim.

Aos meus irmãos, Ransmyller e Gibson Sweycon, pelos momentos de descontração, por sempre me incentivar e profetizar palavras de bênçãos na minha vida.

Ao meu noivo, Flétisson de Melo Prescinca, por estar sempre ao meu lado, me incentivando e me fazendo acreditar que seria capaz de conseguir. Obrigada por todo amor, carinho, cuidado e atenção.

Agradeço a todos meus amigos do LCP, em especial Juciara, Luís Fabrício, Renan, Dayara e a querida amiga Monica, por todo carinho e companheirismo nos momentos em que mais precisei. Obrigada! Aos alunos que fazem parte do grupo PEB (Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa): Josué, Fernanda, Flávia, Tarciane e aos IC's Gabriel, Leandro e Yuri pelo apoio durante a realização deste trabalho. Em especial a minha querida amiga Ingrid, pela atenção, carinho e por toda ajuda, sempre disposta a compartilhar conhecimento e me fazer acreditar que seria capaz. Muito Obrigada!

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ). Em especial ao prof. Dr. Sandro Navickiene, por sempre estar disposto a ajudar e transmitir conhecimento. Agradeço ao programa de Pós-Graduação em Química e a ANP-PRH-45 pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. Dr. Vitor Hugo Sarmento pelo auxílio nas análises reológicas.

As professoras da banca de defesa de Dissertação, Prof. Dr. Flaviana Cardoso Damasceno e Dr. Georgiana Feitosa da Cruz.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## 1 INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel muito importante na sociedade moderna industrializada devido a sua contribuição para a produção de alimentos, aquecimento, construção e transporte. O petróleo é uma das fontes de energia mais utilizadas, e sua participação no consumo energético mundial é muito grande, devendo permanecer assim por várias décadas, mesmo com fontes alternativas ganhando muita atenção [1].

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos, além de outros compostos contendo enxofre, oxigênio, nitrogênio e constituintes organometálicos complexados com níquel e vanádio [2]. Nas condições normais de temperatura e pressão seu estado físico é predominantemente líquido, podendo assumir o estado gasoso quando a mistura contém uma maior porcentagem de componentes com baixa massa molecular [3].

Devido à grande complexidade das amostras de petróleo (óleo bruto), técnicas de separação foram desenvolvidas e são utilizadas a fim de caracterizar suas frações [4]. Os métodos para caracterização da classe de compostos são baseados em técnicas de separação cromatográfica, considerando as características de solubilidade dos componentes da mistura. Um exemplo típico de caracterização da classe de compostos é o método SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) [7]. Esta separação pode ser realizada utilizando técnicas de cromatografia líquida em coluna aberta sob pressão atmosférica (CCA), cromatografia líquida preparativa sob alta pressão (CLP), cromatografia com fluído supercrítico e outros [8].

Na indústria de petróleo o método SARA é uma das metodologias mais utilizadas para caracterizar os óleos, tendo em vista que o comportamento deste fluido dentro do reservatório depende de sua composição química. Portanto, o estudo de constituintes do petróleo é de grande importância para todas as operações de produção, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para o seu transporte, refino e a distribuição de seus produtos. [4,5-6].



Devido ao interesse das indústrias petrolíferas na caracterização das frações de petróleo, a busca por técnicas que apresentem menor tempo de fracionamento, e menor consumo de solvente e adsorvente, vem ganhando maior destaque. Portanto, a escolha do método de fracionamento é imprescindível para uma boa separação e caracterização.

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o fracionamento SARA do petróleo, em macro e microescala, utilizando a técnica de cromatografia em coluna aberta (CAA), bem como analisar suas frações por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) e cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID), a fim de avaliar a eficiência destes processos.

## 1.1 Petróleo

A denominação petróleo deriva do latim, “*petra*” e “*oleum*”, que significa óleo de pedra. Refere-se a hidrocarbonetos que ocorrem amplamente nas rochas sedimentares na forma de gases, líquidos, semi-sólidos e sólidos. De forma geral, o petróleo é definido como uma substância oleosa, inflamável com cheiro característico e cor entre negro e castanho [9-10].

Existem duas teorias que tentam explicar a origem do petróleo: a teoria abiogênica (inorgânica) e a teoria biogênica (orgânica). A teoria abiogênica afirma que o petróleo é formado a partir da polimerização do metano proveniente do manto da terra, formando os hidrocarbonetos que migram para níveis mais rasos da crosta terrestre [11]. Segundo Glasby (2006), existem duas teorias que sustentam a formação abiogênica do petróleo, a teoria Russo-Ucraniana de profundidade e a Teoria de Thomas Gold. A primeira refere-se aos hidrocarbonetos como um material primordial que entrou em erupção na superfície da terra, e, portanto não é um combustível fóssil. A segunda está relacionada com a origem do metano natural na terra [70].

A teoria orgânica afirma que o petróleo é um combustível fóssil, originado de matéria orgânica, principalmente algas, sedimentos lacustres ou marinhos. A conversão da matéria orgânica em hidrocarbonetos ocorre através dos processos de maturação geralmente referidos como diagênese,

catagênese e metagênese. Estes três processos são uma combinação da ação microbiológica e baixas temperaturas que convertem o material de origem em petróleo [9, 12].

Segundo Speight (2006), o petróleo é derivado de plantas e animais aquáticos que viveram centenas de milhões de anos atrás. Seus restos mortais misturados com lama e areia em depósitos sedimentares que, ao longo de milênios, foram geologicamente transformados em rochas sedimentares, formando o petróleo [9].

Na superfície da terra o petróleo encontra-se em um sistema que envolve: 1- rocha geradora, 2- caminho de migração primário e secundário, e 3- reservatório. Consequentemente a composição química do petróleo depende do tipo da matéria orgânica da rocha geradora, da maturação da rocha de origem, do caminho da migração e das alterações que ocorrem no reservatório. Portanto, os óleos originados de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, variando cor, viscosidade, odor, densidade e acidez [13-16].

## **1.2 Petróleo no Brasil**

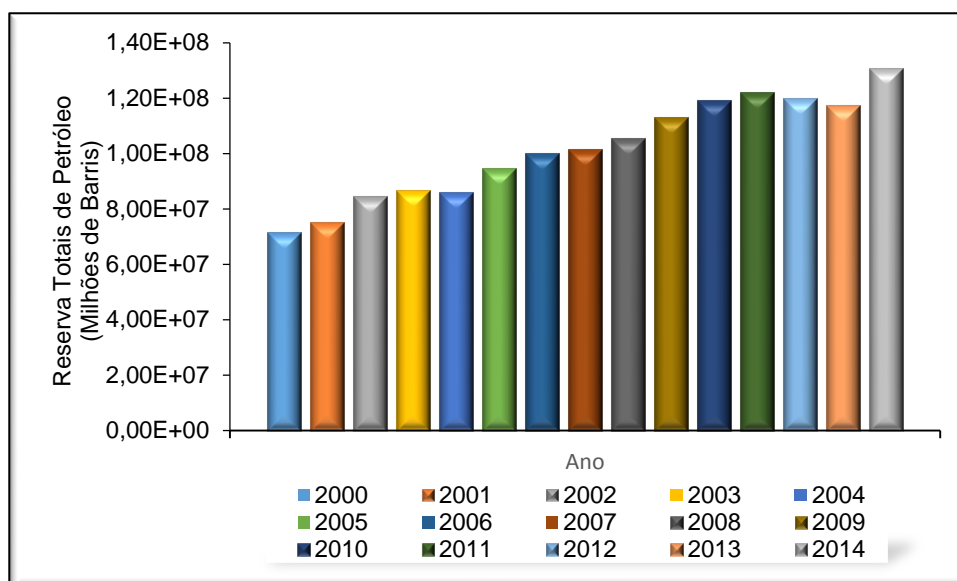
A busca pelo petróleo no Brasil vem de longa data, desde os tempos coloniais, mas foi apenas em 1939, no município de Lobato, na Bahia, a descoberta da primeira jazida de petróleo. E em 1953, a iniciativa para a pesquisa do petróleo brasileiro foi realizada pelo governo de Vargas, que instituiu o monopólio estatal do petróleo, com a criação da Petrobras. A partir de 1960 começaram as explorações pelos estados brasileiros, por exemplo, nos anos 70 foi descoberto petróleo na Bacia de Campos (RJ), nos anos 80 na bacia do Urucu, no Amazonas. A produção cresceu graças aos avanços tecnológicos de perfuração a Plataforma Continental. Em 2006, o Brasil atingiu a autossuficiência na produção de petróleo [17,18].

Em 2008, com a descoberta do Pré-Sal o Brasil assume uma posição estratégica frente a grande demanda de energia mundial. A província Pré-sal representa o maior campo petrolífero já encontrado em uma profunda região abaixo das rochas salinas ou evaporíticas. Esta reserva é composta por

grandes acumulações de óleo leve e de excelente qualidade. Finalmente, os anos 2010-2012 representaram um marco importante na evolução tecnológica e produtiva da Petrobras, ao registrar as primeiras declarações de comercialidade de campos de petróleo do Pré-Sal, assinalando o início do desenvolvimento da produção comercial naquela área geológica [17,19-20].

No Brasil, no ano de 2014, houve um expressivo crescimento de 23% das reservas provadas do Pré-Sal em relação ao ano de 2013. Deste modo, o Pré-Sal passou a responder por mais de 30% das reservas provadas da Petrobras em apenas seis anos após o início da produção do primeiro barril do Pré-Sal, que foi na Bacia de Campos em 2008 [19]. A Figura 1 mostra as reservas nacionais provadas em 2014.

**Figura 1-** Reservas nacionais de petróleo provadas em 2014. **Fonte:** ANP (2015) [21].



### 1.3 Geoquímica da Bacia Sedimentar Sergipe- Alagoas

A Bacia de Sergipe-Alagoas está situada na margem continental da região nordeste do Brasil, abrangendo parte dos estados de Sergipe e Alagoas. Na direção NE com 350 km de extensão e 35 km de largura média em terra. Apresenta área total em torno de 44,3 mil km<sup>2</sup>, sendo 31,7 mil km<sup>2</sup> em mar até a cota batimétrica de 3.000 m e 1,6 mil km<sup>2</sup> na porção terrestre. Limita-se a

norte com a Bacia de Pernambuco-Paraíba pelo Alto de Maragogi e ao sul com a Bacia de Jacuípe, pela Plataforma de Estância, na porção emersa; pelo sistema de falhas do Vaza-Barris, na porção oceânica. O limite oeste, com o embasamento cristalino precambriano, é marcado por sistemas de falhas distensionais e estruturas associadas [21].

A Bacia de Sergipe-Alagoas é considerada uma das bacias mais estudadas da margem continental brasileira, cuja formação está relacionada à ruptura das placas africana e sul americana. Esta bacia contém uma das maiores acumulações de petróleo em águas profundas da margem brasileira e é caracterizada por diferentes tipos de óleos: marinho evaporítico; lacustre de água doce; lacustre salino e misto marinho (evaporítico e lacustre de água doce). Ela apresenta reservatórios de óleos terrestres (*onshore*) e óleos marinhos (*offshore*) [22-24].

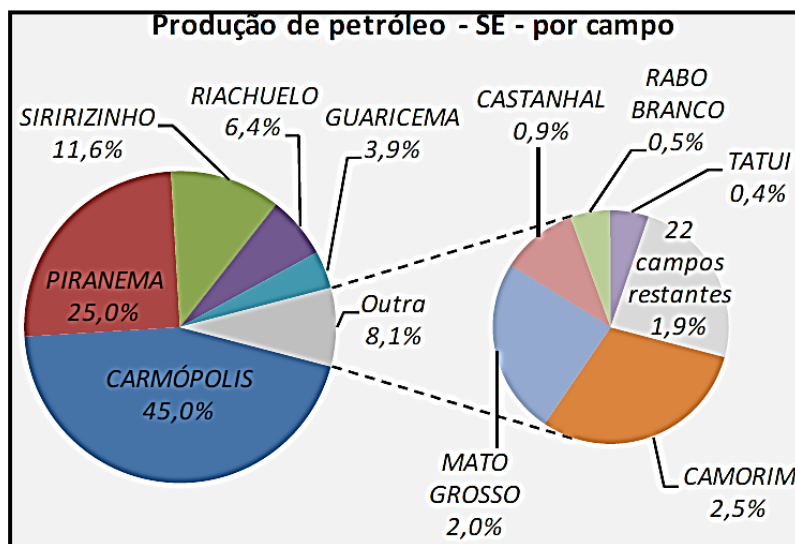
A maioria das descobertas aconteceu nos anos 60 na sub-bacia de Sergipe. Ainda nesta sub-bacia, a exploração na plataforma continental teve início no final da década de 60, quando ocorreu a primeira descoberta comercial de óleo em toda a margem continental brasileira. Até hoje foram perfurados em torno de 5 mil poços sendo aproximadamente mil poços exploratórios e 4 mil poços de desenvolvimento. As reservas totais de hidrocarbonetos na Bacia de Sergipe-Alagoas são da ordem de 410 milhões de barris (bbl) de petróleo e 10 bilhões de m<sup>3</sup> de gás [25].

A Bacia de Sergipe-Alagoas tem trazido resultados importantes ao mercado. Desde 2010, diversas descobertas foram anunciadas com alto índice de sucesso. Atualmente, esta bacia contribui com uma produção diária em torno de 67,5 mil boe (barril de óleo equivalente), provenientes de 32 campos de produção [21].

Embora seja considerado “maduro”, o campo também é responsável por uma das maiores produções *onshore* no Brasil: são cerca de 20 mil barris de petróleo produzidos por dia (bpd). Um volume expressivo que se deve, principalmente, à aplicação de modernas soluções tecnológicas destinadas à recuperação da produção do campo [25]. De acordo com o BDEP (Banco de Dados de Exploração e Produção) e a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o campo de Carmópolis na Bacia Sergipe-

Alagoas foi responsável no ano de 2014 por 45,0% da produção total de petróleo no estado de Sergipe (Figura 2).

**Figura 2-** Distribuição da produção de petróleo por campo no estado de Sergipe. **Fonte:** ANP(2015) [26]



#### 1.4 Composição Química do Petróleo

Em termos da composição elementar do petróleo, o teor de carbono é relativamente constante, a quantidade de hidrogênio e heteroátomos são os maiores responsáveis pelas diferenças entre os petróleos. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo, apesar de possuírem características diferentes, produzem uma análise elementar típica bastante semelhante [9,27], conforme a Tabela 1.

**Tabela 1-** Análise elementar do petróleo. **Fonte:** Farah e Araújo (2012) [28].

Elemento	Porcentagem Mássica
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,4
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V etc)	0,3

As espécies moleculares no petróleo variam de hidrocarbonetos simples a moléculas orgânicas muito complexas contendo átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, assim como pequenas quantidades de metais (vanádio, níquel, ferro e cobre). A complexidade da composição química do petróleo é ainda acrescida pelo número de isômeros possíveis, que aumentam com a massa molecular [9]. A composição química do petróleo pode variar não apenas em relação ao local ou região, mas também de acordo com a profundidade em um mesmo poço. Diante da complexidade de sua composição não existem dois petróleos idênticos [4].

Os petróleos são constituídos principalmente por três tipos de hidrocarbonetos [9]:

**Parafínicos:** São moléculas onde os átomos de carbono estão dispostos principalmente em cadeias lineares (n-alcanos). A cadeia principal pode apresentar ramificações (iso-parafinas).

**Naftênicos:** são alcanos cíclicos possuindo cinco ou seis átomos de carbono, também conhecidos com o nome de cicloalcanos. Estes compostos podem chegar até 60% da composição total de hidrocarbonetos totais nos óleos brutos, apresentando substituintes parafínicos em sua estrutura. Eles atingem uma ampla faixa de massas moleculares e são normalmente encontrados entre os diferentes produtos destilados do petróleo.

**Aromáticos:** são hidrocarbonetos caracterizados pela presença de um ou mais núcleos aromáticos em sua estrutura. A maioria desses compostos

apresentam cadeias parafínicas, anéis naftênicos e anéis aromáticos secundários formando estruturas mistas.

Na composição química do petróleo além dos hidrocarbonetos estão presentes os compostos com heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) e metais. O oxigênio em compostos orgânicos é encontrado na forma de ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos [9]. Os compostos de nitrogênio nos óleos brutos variam normalmente de 0,1 a 2,0% e ocorrem na forma de piridinas, pirróis, índol e porfirinas [9,29]. Os compostos de enxofre estão entre os heteroátomos mais importantes do petróleo. Estes compostos ocorrem principalmente como tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos. Os problemas típicos causados por estes compostos incluem o envenenamento e desativação do catalisador, o alto consumo de hidrogênio em processamento, e a corrosão de equipamentos [30].

Os constituintes metálicos são encontrados em todo tipo de petróleo na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada do óleo ou na forma de compostos organometálicos presentes nas frações mais pesadas dos óleos (resinas e asfaltenos). Os metais são responsáveis pela contaminação dos catalizadores, em particular os utilizados na remoção de enxofre e azoto, e em outros processos de craqueamento catalítico [9,27].

A composição química do óleo sofre influência dos processos naturais como a migração (movimento do petróleo da rocha-geradora para rocha-reservatório), a biodegradação (alteração pela ação de microorganismos), e a lavagem com água (efeito de contato com a água que flui no subsolo), dentre outros. Um dos principais processos que interferem no tratamento do petróleo é a formação das emulsões que se apresentam em uma única fase, apesar de serem termodinamicamente instáveis, podendo voltar ao estado inicial através de perturbações. O princípio básico é que as emulsões água-em-óleo são estabilizadas pela formação de camadas de asfalto e resinas em torno de gotas de água em óleo [9,31].

#### 1.4.1 Biomarcadores

Os marcadores biológicos, biomarcadores ou fósseis geoquímicos, são compostos orgânicos cuja estrutura pode ser associada a produtos naturais provenientes de vegetais superiores, plânctons e bactérias, as quais sofreram transformações químicas durante a diagênese e catagênese produzindo hidrocarbonetos saturados com esqueletos de carbono idênticos aos das moléculas precursoras [14,32-33].

A caracterização geoquímica, a partir dos biomarcadores nos óleos brutos, traz informações sobre o paleoambiente deposicional, evolução térmica, localização de acumulações de hidrocarbonetos e seus tipos de fase nas regiões mais profundas ou zonas não perfuradas de uma bacia, ou seja, fornece uma multiplicidade de informações úteis para a exploração do petróleo e sua caracterização [34]. A aromatização de compostos e a degradação térmica permitem estabelecer o grau de evolução de óleos e da matéria orgânica em sedimentos. Além disso, com o estudo dos biomarcadores também é possível o estabelecimento de correlações óleo/óleo e óleo/rocha geradora [35].

Alguns parâmetros são utilizados para avaliar o nível de maturação em óleos, e sua maioria está baseada nas reações de isomerização de biomarcadores. Estes parâmetros de correlação geoquímica são baseados nos perfis obtidos para diversas classes de compostos, feito por análises por cromatografia gasosa/espectrometria de massas [6].

Os biomarcadores podem ser divididos em diferentes classes, correlacionando-os com seu material de origem, como n-alcanos, isoprenóides, terpanos e esteranos [14].

**Os alcanos normais (n-alcanos):** são hidrocarbonetos saturados lineares e sem ramificações. Sua grande abundância e facilidade de detecção por cromatografia gasosa fazem com que sejam utilizados como biomarcadores. Através do seu estudo pode-se determinar parâmetros referentes ao grau de evolução térmica das rochas geradoras, tipo de matéria orgânica e nível de biodegradação [14,37]. A CPI ou IPC (Índice Preferencial de



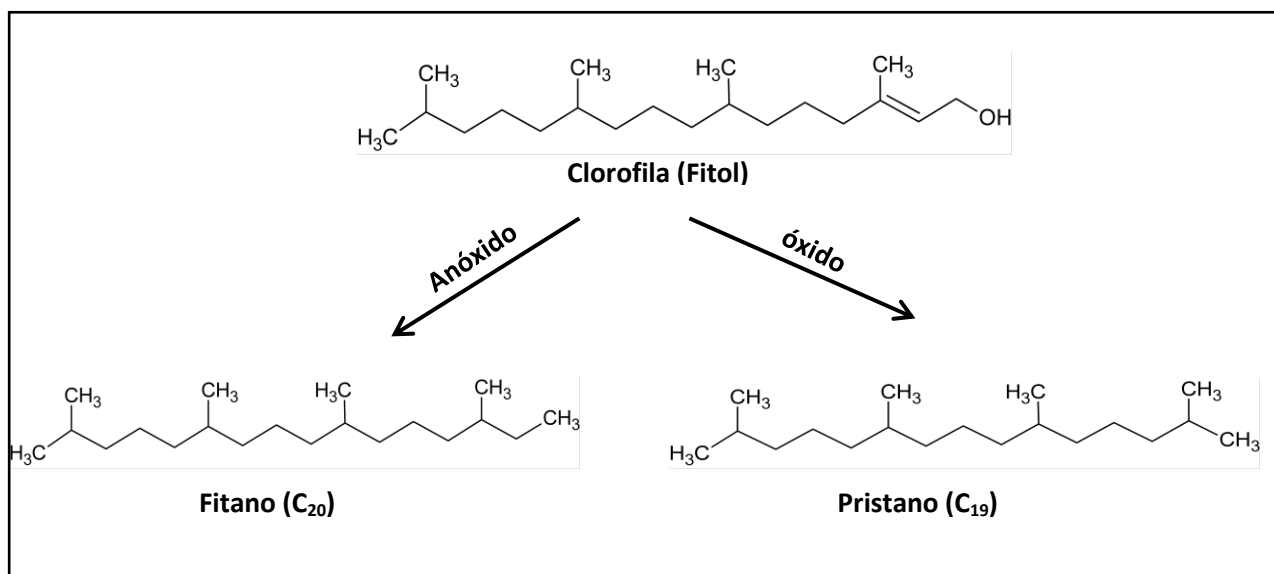
Carbono) é uma relação entre os n-alcanos ímpares e pares da matriz petrolífera em estudo, e é dada pela **Equação 1** de Bray & Evans (1961) [14]:

$$\text{CPI: } \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}} \right] + \left[ \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} \right] \quad \text{Equação 1}$$

Este índice fornece informações sobre o paleoambiente deposicional da rocha geradora. Índice de CPI>1 indica uma predominância de n-parafinas ímpares em relação às pares, tendo como característica óleos de origem lacustre, enquanto resultados de CPI<1 indicam a predominância de n-parafinas pares sobre as ímpares, sugerindo que os óleos sejam de origem marinha.

**Isoprenóides:** são biomarcadores que abrangem uma ampla faixa de alcanos ramificados. Os principais isoprenóides encontrados no petróleo são pristano e fitano, originados da cadeia lateral da clorofila de organismos fototrópicos. Em condições anóxicas a cadeia lateral é clivada fornecendo o fitol, este é reduzido a diidrofitol e origina o fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado à ácido fitênico, descarboxilado à pristeno e então reduzido, formando o pristano (Figura 3). Assim é possível prever se o ambiente de formação do óleo foi anóxico ou oxidado, como também o grau de biodegradação do óleo [9, 38]. Segundo Peters e Moldowan (1993) a relação Pristano/Fitano é um exemplo de biomarcador de toxicidade do ambiente deposicional, e descreve se o ambiente é oxidante (Pr/Fi>1) ou redutor (Pr/Fi<1). Ambientes óxidos são característicos de matéria orgânica terrestre, e ambientes anóxicos comumente hipersalinos ou carbonáticos são característicos de matéria orgânica derivada predominantemente de fontes marinhas [15].

**Figura 3-** Origem do fitano e pristano a partir do fitol. Adaptado de Peters *et al*, 2005)[15].



**Terpanos:** são hidrocarbonetos cíclicos saturados, cujos precursores são provenientes de organismos procariontes [39]. Os terpanos podem ser divididos em três grupos: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (classe dos hopanos). A razão entre hopanos é utilizada para avaliar o grau de evolução térmica dos óleos brutos [9].

**Esteranos:** são derivados de reações de desidratação e redução (reações na diagênese) de esteróis presentes nos organismos eucarióticos (plâncton e vegetais superiores) [32]. A razão entre os esteranos também são indicativos de evolução térmica. A comparação entre estes indicadores pode ser utilizada para frações geradas a diferentes temperaturas e tempos de uma ou mais rochas geradoras [9].

## 1.5 Métodos de Fracionamento SARA

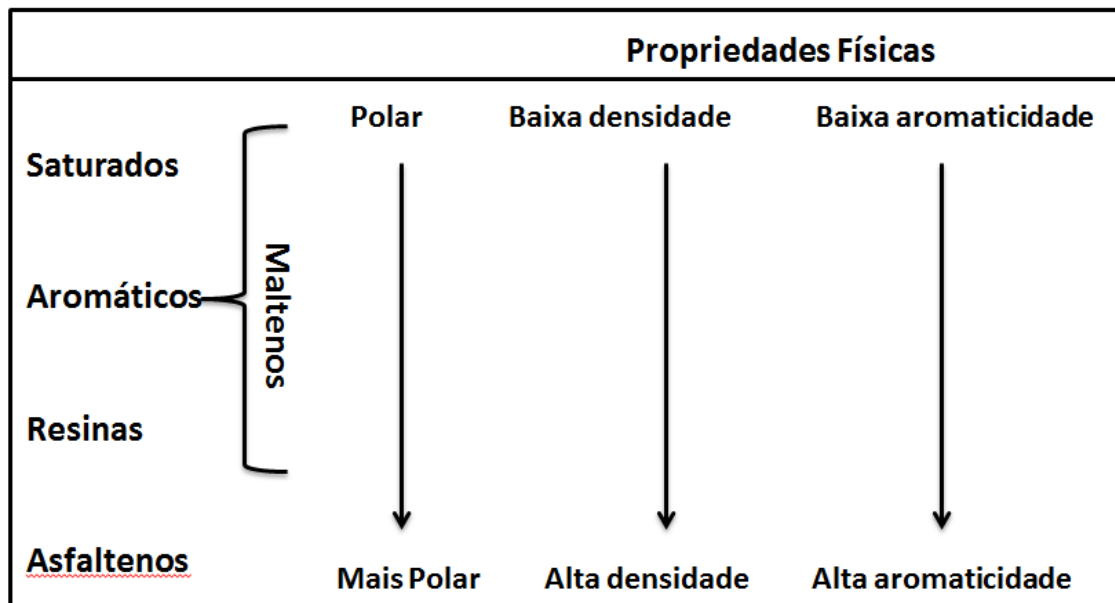
### 1.5.1 Métodos Clássicos

O método clássico de separação para as frações de petróleo é realizado por cromatografia em coluna aberta (CCA), também conhecida por cromatografia líquida clássica, na qual a amostra é distribuída em duas fases: uma estacionária e outra móvel, de forma que cada um dos componentes do petróleo são atraídos por forças intermoleculares que dependem tanto do adsorvente como do grupo funcional da molécula. Os diferentes componentes migrarão com velocidades distintas dependendo da interação do composto com o adsorvente e eluente. Nas separações das frações de petróleo é usado normalmente sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e/ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como adsorventes, e muitas vezes são aquecidos para dessorção de água (ativação) e de outros materiais adsorvidos [40,41].

O fracionamento SARA é um método clássico de separação no qual o petróleo bruto é separado em quatro classes químicas principais (saturados, aromáticos, resinas, e asfaltenos) com base nas diferenças de solubilidade e polaridade. A primeira etapa de separação consiste na precipitação dos asfaltenos, normalmente com o uso de solventes orgânicos apolares (n-pentano ou n-heptano). O filtrado coletado a partir da separação dos asfaltenos é comumente denominado de malteno, que contém os restantes das três frações, saturados, aromáticos e resinas. Este malteno é separado por cromatografia em coluna aberta pela percolação com solventes orgânicos [9,43].

As propriedades físicas do petróleo como a viscosidade, densidade, cor e outras variam de acordo com a quantidade de componentes SARA. A Figura 4 ilustra a modificação das propriedades do petróleo de acordo com a composição SARA de cada óleo.

**Figura 4-** Análise SARA correlacionada às propriedades físicas do petróleo.  
**Fonte:** Anchyeta (2011) [61].



O método SARA é realizado com frequência para prever as propriedades físicas do petróleo e a estabilidade da mistura de óleos brutos, a fim de antecipar problemas de sedimentação durante o armazenamento e transporte [42].

Esse método de separação encontra-se padronizado, existindo normas que podem ser seguidas dependendo do petróleo a ser separado, sendo que algumas vezes os procedimentos podem ser combinados para obter uma melhor separação entre as frações. Existem várias normas que tratou deste método de separação (ASTM D2007, ASTM D4124, ASTM D2549, ASTM 2700, ASTM D3279, IP-143 entre outras). O fracionamento SARA vem sendo utilizado por diversos autores para o estudo dos óleos brutos [36, 42,43,44]. A Tabela 2 mostra trabalhos que utilizaram a cromatografia clássica para a obtenção das frações de petróleo.

**Tabela 2-** Aplicação dos métodos de fracionamento SARA por cromatografia em coluna aberta.

Normas	*Fração/Solventes	Adsorventes	Recuperação SARA	Referência
<b>IP-143-90</b> <b>ASTM D3279-90.</b>	Sat. n-pentano	Sílica ativada	98-99%	Vazquez <i>et al.</i> (2000)[43]
	Aro. Tolueno			
	Res. Tolueno:MeOH(9:1)			
	Asf.: n-heptano			
<b>ASTM D2007-93</b>	Sat. pentano	Sílica e Alumina ativada 180 °C	82-87%	Kharrat <i>et al.</i> (2007)[44]
	Aro. Pentano:DCM(1:1)			
	Res. metanol			
	Asf. pentano			
<b>IP-143-90</b>	Sat. n-hexano	Sílica gel ativada 120 °C	100%	Azevedo <i>et al.</i> (2009)[6]
	Aro. n-hexano:DCM(8:2)			
	Res. DCM:MeOH (9:1)			
	Asf. n-heptano			
<b>ASTM D2007</b>	Sat. n-pentano	Argila e alumina	100%	Alvarez <i>et al.</i> (2011)[45]
	Aro. tolueno			
	Res. tolueno:acetona (9:1)			
	Asf. n-heptano			
<b>ASTM D3279</b>	-	-	100%	Mineiro <i>et al.</i> (2013)[42]
<b>ASTM D2700</b>				

\*Sat: Saturados; Aro: Aromáticos; Res: Resinas; Asf:Asfalteno.

Em seu trabalho Vazquez *et al.* (2000) realizaram o fracionamento com retirada dos compostos voláteis, utilizando a norma IP 143 para a precipitação dos asfaltenos, na qual foram testados os solventes (n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub>), sendo que foi relatado que precipitaram melhor com n-pentano. As frações de saturados, aromáticos e resinas foram eluídas com n-pentano, tolueno e tolueno:metanol, respectivamente, obtendo uma recuperação final para o método de 99% [43].

Kharrat *et al.* (2007) fizeram um estudo de questionamento sobre a metodologia SARA baseado na norma ASTM D2007, no qual foi feita uma comparação entre três laboratórios variando alguns parâmetros como adsorventes, solvente e quantidade de amostra. Os resultados mostraram que as metodologias não apresentaram resultados semelhantes. Os rendimentos obtidos foram entre 82-99%. Com menor rendimento para o laboratório 3, o qual não utilizou cobertura na etapa de evaporação dos solventes, mostrando claramente que a separação de voláteis é um passo crítico na execução do método SARA [44].

Azevedo *et al.* (2009) realizaram o fracionamento utilizando n-heptano para separar os asfaltenos e as frações foram eluídas com n-hexano (saturados), hexano:diclorometano (aromáticos) e diclorometano:metanol (compostos polares). O teor dos asfaltenos em n-heptano mostrou-se elevados para as duas amostras em estudo (41,8 e 34,7%) [6].

No trabalho realizado por Alvarez *et al.* (2011), a metodologia SARA foi baseada na ASTM D2007 empregando n-heptano para a precipitação de asfaltenos. As frações foram eluídas com n-pentano, tolueno e tolueno:acetona para os saturados, aromáticos e resinas, respectivamente, obtendo recuperação de 100%. As frações foram analisadas por RMN, a fim de determinar as concentrações de hidrogênio-aromático e carbono-aromático para correlacionar com o fracionamento SARA [45].

Mineiro *et al.* (2013) realizaram o fracionamento utilizando a norma ASTM D3279 na qual a precipitação dos asfaltenos foi realizada em n-heptano e a separação do malteno foi feita em concordância com o método da ASTM

D2700 para a obtenção das frações de saturados, aromáticos e resinas, obtendo recuperações de 100% [42].

Kok e Gul (2013) fracionaram os óleos brutos baseado nas normas ASTM usando hexano para a precipitação dos asfaltenos. As demais frações foram eluídas com hexano (saturados), tolueno (aromáticos) e tolueno:acetona(1:1) (resinas) com a finalidade de um estudo termogravimétrico para os óleos brutos [46].

Segundo Bissada *et al* (2016) existem um certo número de métodos que foram desenvolvidos para a separação SARA, porém estes métodos tradicionais apresentam algumas desvantagens, como consumo elevado de solventes e adsorventes, longo tempo de análise e resultados inconsistentes entre os laboratórios e outros [72]. Portanto, a otimização deste método com redução do uso de adsorventes, solventes e amostras, mantendo a confiabilidade dos resultados é de interesse para a indústria devido à redução de custos operacionais, como também contribuirá para a preservação do meio ambiente [47].

### 1.5.2 Métodos Não Clássicos

Diversas técnicas, diferentes da cromatografia clássica, têm sido aplicadas para a separação das frações do petróleo como, por exemplo, a cromatografia em camada delgada com detector de ionização por chama (TLC-FID latroscan), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia líquida de média pressão (MPLC), cromatografia de fluido supercrítico (SFC), extração em fase sólida (SPE) e outras [8,47-49].

Yang *et al.* (2011) utilizaram a extração em fase sólida (SPE) para a separação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em óleos brutos a fim de analisar as frações para obter um perfil cromatográfico dos óleos (*fingerprints*). A separação foi realizada utilizando como fase estacionária sílica gel/cianopropil ( $\text{SiO}_2/\text{C}_3\text{-CN}$ ) e para eluição, hexano para os compostos alifáticos e hexano:diclorometano (3:1) para aromáticos. A recuperação do método foi acima de 95% [49].

Isla-flores *et al.* (2005) utilizaram a cromatografia líquida preparativa (HPLC) para realizar o fracionamento de óleos brutos. Para obtenção das frações saturados e aromáticos, utilizaram como solvente heptano e para a fração da resinas uma mistura de diclorometano:clorofórmio. Os autores relataram que a técnica de HPLC é um método adequado e rápido para separação de hidrocarbonetos desasfaltado do petróleo [8].

Fan e Buckley (2002) também utilizaram a técnica de HPLC nas análises das frações de seis óleos brutos. Utilizando como solvente hexano (saturados e aromáticos) e hexano:diclorometano (resinas). Os rendimentos das frações foram calculados pelas áreas dos picos, obtendo rendimentos próximos a 100%. A técnica apresenta a vantagem de não evaporar os solventes, evitando as incertezas devido à evaporação de algum dos materiais mais voláteis juntamente com o solvente [50].

Em seu trabalho Bastow *et al.* 2007 realizaram a miniaturização do método clássico de separação SARA, desenvolvendo um método rápido e econômico de um fracionamento em microescala para a separação de saturados, aromáticos e compostos polares, utilizando como solventes



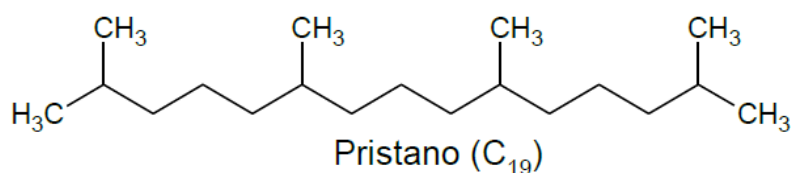
pentano, pentano:diclorometano (7:3) e metanol:diclorometano (1:1), respectivamente. A recuperação do método foi entre 55-76%. Os autores obtiveram a separação completa entre as frações avaliando-se por GC/MS [47].

### 1.5.3 Classificação SARA

#### 1.5.3.1 Fração Saturada

No fracionamento pelo método SARA a obtenção dos saturados ocorre pela eluição com solventes apolares, normalmente heptano ou hexano. Esta fração é composta por hidrocarbonetos do tipo alcano com fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ . São essencialmente apolares e isentos de dupla ligação, formados por compostos de cadeia normal (parafínicos), ramificada (iso-parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos). A proporção da fração saturada normalmente diminui com o aumento das frações de alta massa molecular (resinas e asfaltenos) nos óleos brutos. A Figura 5 representa um exemplo de estrutura química de um iso-alcano presente nos óleos brutos [52,53].

**Figura 5-** Estrutura molecular do Pristano

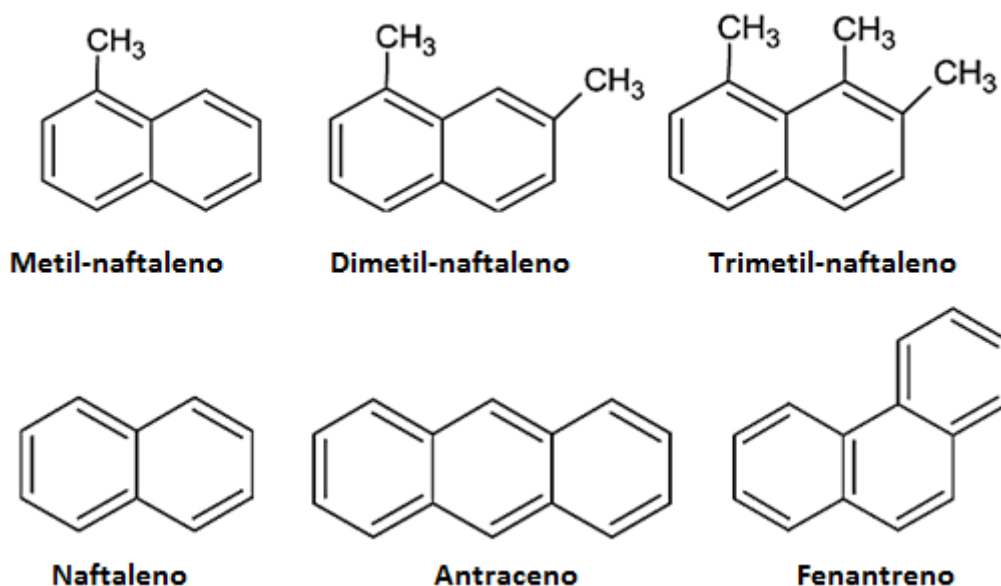


#### 1.5.3.2 Fração Aromática

Para a eluição da fração aromática são utilizados solventes orgânicos como tolueno ou misturas de solventes, como por exemplo, hexano:diclorometano, a fim de se obter a polaridade necessária para eluir tais compostos. Esta fração é composta por hidrocarbonetos que apresentam um ou mais anéis aromáticos, tal como benzeno, naftaleno e sistemas com anel fenantreno, que podem estar ligados com cadeias laterais parafínicas [8]. Estes são compostos polares e sua massa molecular pode aproximar-se às resinas e

asfaltenos [54]. A Figura 6 apresenta as estruturas de alguns compostos aromáticos.

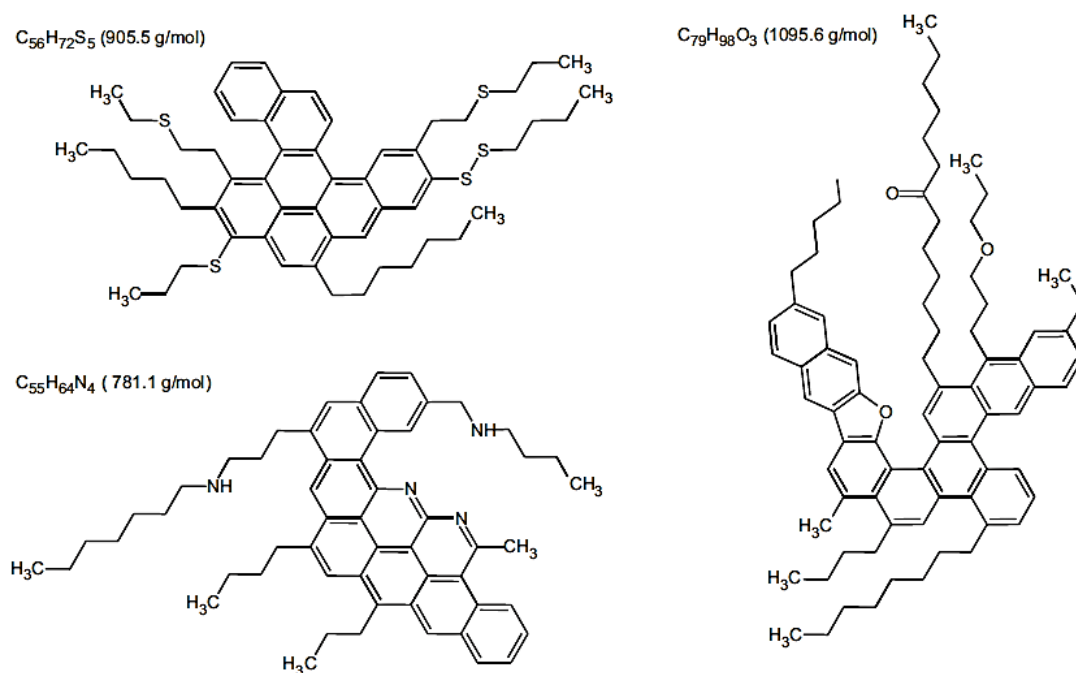
**Figura 6-** Exemplo de alguns compostos aromáticos presentes em óleos brutos.



#### 1.5.3.3 Fração das Resinas

A fração das resinas é definida pelo método de separação, sendo constituintes de resina solúveis nos líquidos que precipitam os constituintes dos asfaltenos como pentano, hexano ou heptano. As resinas possuem características aromáticas e polares, além de possuir na sua estrutura heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre. São compostos similares aos asfaltenos, porém com massa molecular menor. As resinas apresentam em sua estrutura grupos funcionais incluindo tiofeno, benzotiofeno, e sistemas de dibenzotiofeno, grupos hidroxila, funções NH, funções éster e funções de ácido [8]. Elas são fortemente adsorvidas em materiais, como alumina, sílica ou sílica modificada e só podem ser desorvidas com solventes polares tais como piridina, clorofórmio, ou uma mistura de tolueno e metanol [55]. A Figura 7 apresenta as estruturas de compostos presentes na fração resinóica.

**Figura 7-** Representação de estruturas da fração resinóica. **Fonte:** Verstraete *et al.*, (2010) [56].

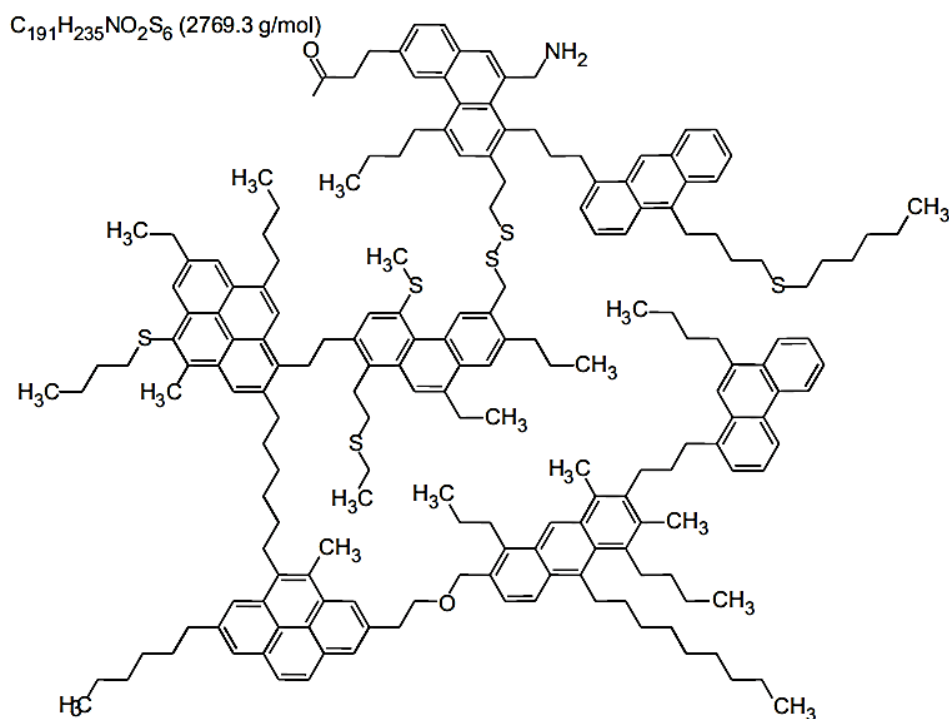


#### 1.5.3.4 Fração de Asfaltenos

A fração de asfaltenos é solúvel em hidrocarbonetos aromáticos e é retirada antes do início do fracionamento SARA através da precipitação em hidrocarbonetos alifáticos, como por exemplo, n-heptano ou n-pentano. Segundo Gauthir *et al.* (2008), os asfaltenos consistem em uma mistura heterogênea complexa de moléculas altamente polidispersas em termos de tamanho e composição química, compostas por anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, e que contêm heteroátomos com nitrogênio, oxigênio e enxofre, apresentando-se na forma de ácido carboxílico, amidas, aminas e álcoois, e metais como ferro, níquel e vanádio [57]. Os asfaltenos apresentam alta massa molecular, podendo variar de 1% em

óleos leves e até 17% em óleos pesados [12]. A Figura 8 apresenta um exemplo de estrutura de asfalteno presentes no óleo bruto.

**Figura 8-** Representação de molécula de asfaltenos. **Fonte:** Verstraete *et al.*, (2010) [54]



## 1.6 Métodos Cromatográficos de Análise

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque, pois por esta técnica é possível efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como a espectrofotometria ou a espectrometria de massas. A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura e tem sua aplicação em todos os ramos da ciência [41,59].

A cromatografia gasosa quando associada ao espectrômetro de massas faz a separação dos compostos de uma amostra e gera espectros de massas para a identificação de suas estruturas. O GC/MS é uma técnica muito utilizada para a análise dos compostos do petróleo, e seu uso no modo de

monitoramento seletivo de íons (MSI) auxilia na identificação garantindo resultados satisfatórios. Em trabalhos com óleos brutos a GC/MS pode fornecer dados da composição de hidrocarbonetos e ainda obter uma distribuição completa de parafinas normais de até C<sub>50</sub> [2,9].

Heckmann, 2011, utilizou a técnica de GC/MS para a identificação de compostos aromáticos em amostras de petróleo pelo monitoramento seletivos de íons (MSI) com o objetivo de avaliar o nível de evolução térmica dos óleos. Os resultados mostraram a identificação de íons característicos de compostos aromáticos como os metil-dibenzotiofenos ( $m/z$  198), os dimetil-benzotiofenos ( $m/z$  212) e os trimetil-benzotiofenos ( $m/z$  226) [35]. Lima *et al.* (2007) também realizaram um estudo dos biomarcadores no petróleo utilizando a técnica de GC/MS. A análise foi realizada no modo SCAN (modo de varredura de íons) e no modo MSI (monitoramento seletivo de íons) a fim de obter informações geoquímicas dos óleos brutos [58].

Em seu trabalho, Damas *et al.* (2009) apresentaram uma metodologia analítica para a identificação de hidrocarbonetos em frações de n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de petróleo em amostras de sedimentos marinhos, caracterizando-as a partir da técnica de GC/MS [60].

No estudo feito por Hegazi *et al.* (2007) foi relatado que a técnica de GC/MS mesmo sendo empregada rotineiramente para a análise de compostos do petróleo apresenta limitações na identificação de compostos aromáticos. Os resultados mostraram a identificação de compostos heterocíclicos sulfurados aromáticos (PASH) através do monitoramento seletivo de íons para razão  $m/z$  (184, 198, 212 e 226) [34].

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar a metodologia de classificação SARA convencional de óleos brutos com vistas à otimização e desenvolvimento de metodologia miniaturizada.

### **2.2 Específicos**

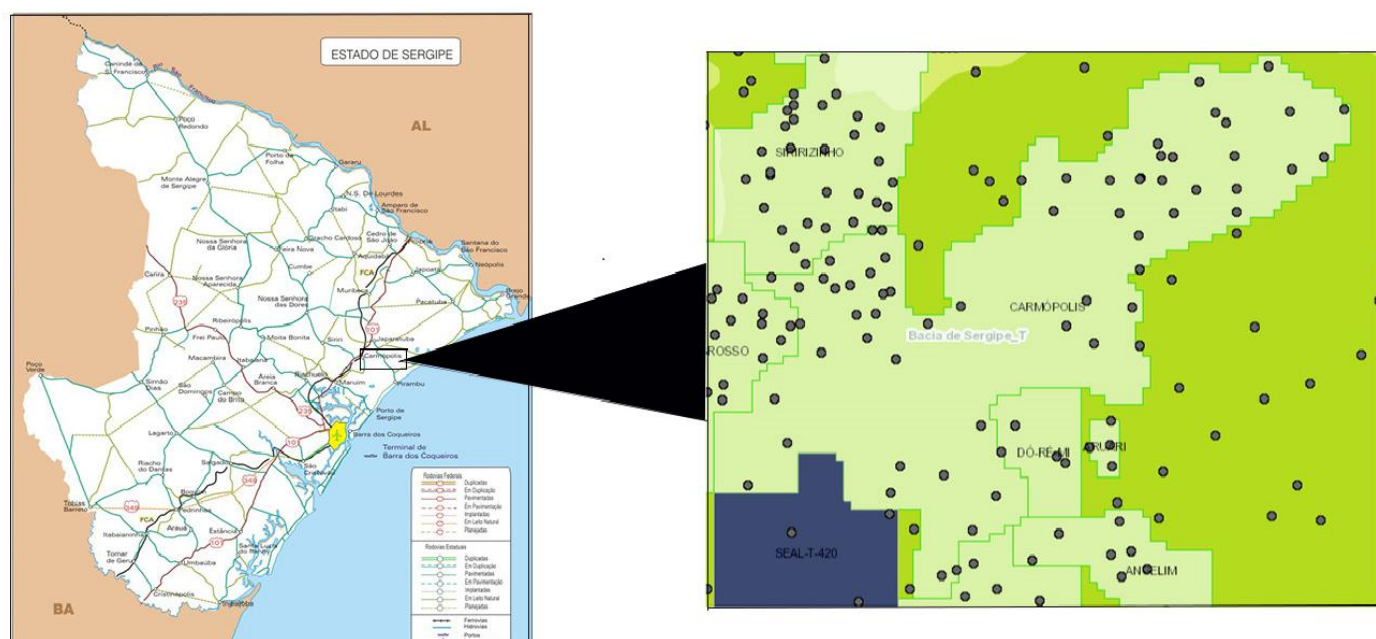
- Caracterizar os óleos brutos das estações Mercês e Jericó do campo de Carmópolis através das técnicas analíticas de CHN, IV, EDX, TG, GC-FID e Reômetro;
- Realizar o fracionamento dos óleos brutos aplicando a metodologia SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) convencional.
- Realizar o fracionamento SARA em microescala;
- Caracterizar as frações de óleo bruto por IV, GC/MS e GC-FID;

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Campo de Estudo

Os óleos estudados foram fornecidos pela Petrobras, referentes às estações Mercês e Jericó do campo de Carmópolis no estado de Sergipe. As amostras de óleo bruto utilizadas foram identificadas como AM-0071, AM-1209, AM-0841, AM-0453, AM-0860, AM-1194 e AM-0314. A Figura 9A apresenta o mapa do estado Sergipe e em destaque na Figura 9B a região de Carmópolis.

**Figura 9-** Representação do estado de Sergipe (A) com ampliação da região de Carmópolis (B). **Fonte:** ANP(2015)



#### 3.2 Amostragem

Foram coletadas amostras de óleo bruto provenientes de sete poços distintos das estações de Mercês e Jericó na Unidade de Operação da Petrobras (Carmópolis-SE), obtidas em campo sob processo de recuperação avançada com injeção de vapor a partir das linhas de produção do campo de Carmópolis-SE, na unidade de operação Sergipe-Alagoas. As amostras foram

acondicionadas em frascos de vidro com capacidade para 100 mL hermeticamente fechados e foram transportadas ao laboratório, onde foram mantidas a temperatura ambiente.

### 3.3 Caracterização Química

Os óleos brutos foram caracterizados determinando-se a densidade, teor de asfaltenos e fracionamento pelo método SARA. As amostras de óleos brutos foram submetidas a diferentes técnicas analíticas convencionais e avançadas como análise elementar (CHN), análise reológica, Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Espectroscopia no Infravermelho (IV), Termogravimetria (TG) e Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID). As frações do óleo bruto foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas (GC/MS) e GC-FID.

#### 3.3.1 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada em um equipamento modelo LECO CHN628 e os resultados tratados na versão 1.30 do *software* do próprio equipamento. A operação foi feita com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com forno de temperatura a 950 °C e temperatura do *Afterburner* a 850 °C. A calibração do equipamento foi feita com padrão EDTA (41,0% de C, 5,5% de H e 9,5% de N) utilizando o intervalo de massa compreendido entre 10-200 mg. As amostras foram analisadas em suas formas integrais, ou seja, sem a remoção dos voláteis, usando aproximadamente 50 mg em uma folha de estanho.

O teor de enxofre foi determinado pela técnica de EDX. O teor de oxigênio foi calculado pela **Equação 2** pelo do balanço de massa.

$$\text{Teor de O (\%, m/m)} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S})$$

Equação 2



### 3.3.2 *Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)*

As amostras dos óleos foram caracterizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva em equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX- 720/800HS, equipado com um tubo gerador de raios-X de ródio, um detector de silicone, um colimador de 10 mm e sistema de resfriamento com nitrogênio líquido. A faixa de trabalho variou entre os átomos Na-Sc (15 kV) e Ti-U (50 kV) compreendendo um intervalo de átomos com número atômico de 11-92, com tempo de análise total de 100 s, operando na forma quali-quantitativa. O equipamento foi calibrado utilizando padrão de referência composto de liga metálica com Cr=18,395%, Mn=1,709%, Fe=70,718%, Ni=8,655%, Cu=0,278% e Mo=0,245%. Nas análises um filme da amostra é formado entre folhas de filme de Mylar (espessura 0,05 mm). Sobre a amostra incide um feixe de Raios-X que excita os elétrons de valência dos átomos, esses ao retornarem ao estado fundamental emitem radiação de Fluorescência de Raios-X que são receptadas em um detector seletivo para um comprimento de onda específico.

### 3.3.3 *Densidade*

A densidade dos óleos foi obtida pelo método do picnômetro, em procedimento laboratorial realizado em temperatura de 18 °C. O sistema volumétrico foi calibrado empregando-se água destilada como referência. O sistema volumétrico sem amostra, com água e com amostra tiveram suas massas medidas em uma balança analítica. A densidade da água utilizada no procedimento de calibração a temperatura de 18 °C foi de 0,99862 g mL<sup>-1</sup>.

### 3.3.4 *Análise Reológica*

As medidas reológicas foram realizadas à temperatura de 25 °C e um Reômetro de tensão controlada, modelo MCR 302, da Anton Paar, com geometria cone-placa de diâmetro 24,971 mm e ângulo cone de 1°. O ensaio de escoamento foi realizado variando a velocidade cisalhamento de 0 a 500 s<sup>-1</sup>.

### 3.3.5 Determinação dos compostos voláteis, precipitação dos asfaltenos e preparação da solução maltênica.

Em um frasco de vidro com capacidade para 40 mL, com massa previamente determinada, foram transferidos aproximadamente 1 g de óleo bruto. O frasco foi colocado em uma estufa a 60 °C e sua massa medida diariamente até não observar mais variação de massa. O percentual de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's), atribuído a hidrocarbonetos entre C<sub>4</sub> e C<sub>9</sub>, foi determinado pela relação entre a massa perdida por evaporação e a massa total da amostra inicial. Em seguida, após a retirada dos compostos voláteis, o teor de asfaltenos foi determinado pela medida de aproximadamente 500 mg do óleo em um tubo de ensaio e acrescido de 20 mL de n-heptano. Em seguida o sistema foi centrifugado durante 5 min sob rotação de 2400 rpm, obtendo-se o asfaleno por precipitação. O precipitado foi lavado três vezes nas mesmas condições conforme descrito anteriormente para a total remoção dos compostos solúveis adsorvidos. O asfaleno foi seco em estufa durante 6 h a 60 °C e sua massa determinada em balança analítica. A fração solúvel em n-heptano denomina-se malteno e contém as três frações do óleo SAR (saturados, aromáticos e Resinas) [62].

### 3.3.6 Desenvolvimento do Método SARA

#### 3.3.6.1 *Fracionamento SARA em macrocoluna*

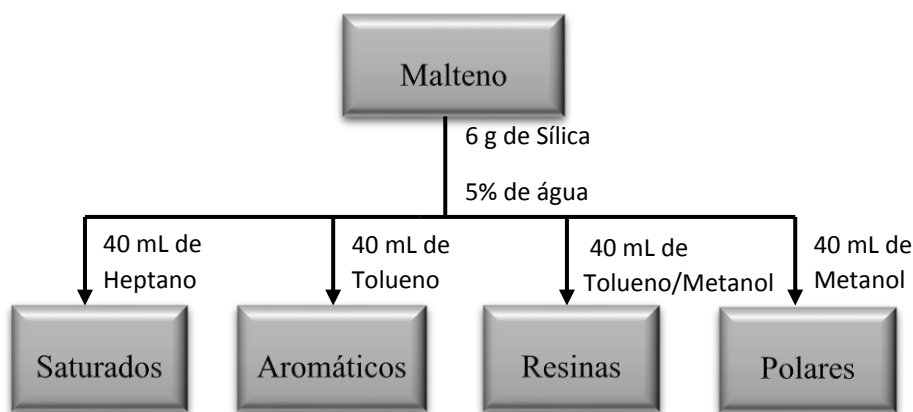
##### 3.3.6.1.1 *Metodologia SARA adaptada*

A princípio a metodologia SARA foi aplicada utilizando uma adaptação da metodologia de Vazquez e Mansoori (2000), que foi realizada por Santos *et al.* (2015) [43,62].

Após a retirada da fração asfaltênica, o malteno de cada óleo foi concentrado e, em seguida, 10 mg foi transferido para um balão de 1 mL e

ajustados com THF para preparo de uma solução referência ( $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e 250 mg foram transferidos para uma coluna cromatográfica aberta de vidro de 1,5 cm de diâmetro por 20 cm de comprimento, previamente preenchida com aproximadamente 6 g de sílica *flash* G60 (70-230 *mesh*) ativada a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 h e desativada com 5% (m/m) de água destilada, em seguida foi empacotada com o auxílio de n-heptano, compreendendo o preenchimento de aproximadamente 5 cm da coluna [71]. O malteno foi eluído, respectivamente, com 40 mL de n-heptano (fração de Saturados), 40 mL de Tolueno (fração de Aromáticos), 40 mL de Tolueno:MeOH-90:10 (fração Resinas), respeitando-se o limite de eluição dos solventes e coletando-se as frações separadamente em um balão de fundo redondo com junta esmerilhada. Para certificar a existência ou não de frações mais polares, ao final do fracionamento, a coluna foi eluída com 40 mL de MeOH. As frações coletadas nos balões foram concentradas até aproximadamente 20 mL em um evaporador rotatório com temperatura do banho variando entre  $60\text{-}100^\circ\text{C}$ , em seguida, foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL e ajustados com THF (tetrahydrofurano) e uma alíquota de 500  $\mu\text{L}$  foi retirada para análise. Em seguida, as frações foram transferidas para um balão de fundo redondo e levadas a um evaporador rotatório a fim de evaporar todo o solvente e, em seguida determinar em uma balança analítica suas massas. A Figura 10 representa o esquema do fracionamento SARA realizado neste trabalho.

**Figura 10-** Procedimento do Fracionamento SARA em macrocoluna.



### 3.3.6.1.2 Metodologia SARA otimizada

A metodologia SARA otimizada foi realizada conforme o procedimento descrito no item 3.3.6.1.1., porém foram alteradas a massa do adsorvente, o tipo de solventes e o diâmetro da coluna. As alterações realizadas no método estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3-** Diferença entre as metodologias realizadas no fracionamento SARA em macrocoluna.

Parâmetros	Metodologia Adaptada*	Metodologia Otimizada
<b>Diâmetro da coluna</b>	1,5 cm	1,0 cm
<b>Tipos de solventes</b>	n-Heptano Tolueno Tolueno:metanol (9:1) Metanol	n-Hexano Hexano:Diclorometano (7:3) Tolueno:metanol (1:1) Metanol
<b>Massa de adsorvente</b>	6 g (5% de água)	10 g (5% de água)

\*Adaptada por Santos et al. (2015)

### 3.3.6.2 Fracionamento SARA em microcoluna

A metodologia da miniaturização do método SARA consistiu na adaptação do método proposto por Bastow (2007) [47].

Para o fracionamento SARA do óleo em microcoluna, 10 mg de malteno, foram transferidos para o topo de uma coluna cromatográfica de 12,5 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro, preenchida com 150 mg de sílica *flash* G60 pulverizada, peneirada a 115 *mesh*, a qual foi previamente ativada a 400 °C por 4 h em mufla e desativada pela adição de 5% (m/m) de água destilada, empacotada com auxílio de n-heptano. Para coletar as frações de eluição, utilizou-se frascos de 5 mL. Os solventes utilizados como fase móvel foram n-heptano, tolueno, tolueno:MeOH (90:10) e metanol. A eluição foi feita com 1,8 mL de solvente para cada fração e em seguida, as frações foram secas sob fluxo de nitrogênio para aferição até 1 mL.

A metodologia SARA em microescala foi otimizada a partir do método adaptado de Bastow *et al.*(2007), na qual foi realizado alterações conforme descritos na Tabela 4.

**Tabela 4-** Diferença entre as metodologias utilizadas no fracionamento SARA em microcoluna.

Parâmetros	Metodologia Adaptada*	Metodologia Otimizada
<b>Volume de Solvente</b>	1,8 mL	2,0 mL
<b>Solventes</b>	n-heptano Tolueno Tolueno:metanol (9:1) Metanol	n-hexano Hexano:Diclorometano (7:3) Tolueno:metanol (1:1) Metanol
<b>Massa de adsorvente</b>	150 mg (5% de água)	500 mg (5% de água)

\*Adaptada de Bastow *et al.* (2007)

### 3.3.7 Espectroscopia no Infravermelho

Foram realizadas análises dos óleos por IV na faixa espectral de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum BX FTIR System. Na análise dos óleos e de suas frações foram preparados filmes em pastilha de KBr. O branco das análises foi realizado empregando uma pastilha sem a inclusão da amostra.

### 3.3.8 Termogravimetria

As análises de TG foram realizadas nos óleos em equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, utilizando  $\text{N}_2$  como gás de purga com fluxo de 40  $\text{mL min}^{-1}$ . Cerca de 8 mg de amostra foi aquecida da temperatura ambiente a 900  $^{\circ}\text{C}$  em uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### 3.3.9 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC-FID)

O sistema GCxGC-FID foi um LECO/Agilent 7890A equipado com um forno secundário e modulador de duplo estágio operando com  $\text{N}_2$  líquido. A

aquisição e o processamento de dados foram realizados com o software ChromaTOF 4.34. Os óleos brutos foram aferidos para uma concentração de  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ . Para as análises em uma dimensão o sistema operou seguindo as condições descritas na Tabela 5.

**Tabela 5-** Parâmetros cromatográficos aplicados na análise de óleo bruto.

<b>Coluna</b>	HP-5ms (30 m x 0,32 mm d.i., 0,25 $\mu\text{m}$ ) na primeira dimensão e uma DB-17 (1,5 m x 0,1 mm d.i., 0,1 $\mu\text{m}$ ) na segunda dimensão.
<b>Forno primário</b>	40 °C (5,0 min); 4 °C/min a 300 °C (15 min)
<b>Forno secundário</b>	60 °C (5,0 min); 4 °C/min a 300 °C (20 min)
<b>Temperatura do Injetor</b>	290 °C
<b>Temperatura do detector</b>	320 °C
<b>Modo de Injeção</b>	<i>Split</i> (1:30)
<b>Gás de arraste</b>	Hidrogênio ( $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ )
<b>Fluxo do gás de arraste</b>	$1,20 \text{ mL min}^{-1}$
<b>Volume de injeção</b>	1 $\mu\text{L}$
<b>Tempo de Análise</b>	85 min

### 3.3.10 Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas (GC/MS) e GC/FID.

Os maltenos e suas frações foram aferidos para uma concentração de  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  e analisados em um GC/MS (Shimadzu, modelo GCMS-QP2010-Ultra) de acordo com condições apresentadas na Tabela 6. As análises foram realizadas no modo de varredura linear (SCAN) e no modo (SIM) para os compostos aromáticos utilizando-se uma faixa de detecção de 40 a 550 Daltons.

**Tabela 6-** Parâmetros de operação do sistema GCMS-QP2010.

<b>Coluna</b>	DB - 5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano) com 30 m, 0,25 mm di. 0,25 µm
<b>Programação de temperatura do forno</b>	60 °C (3,0 min); 7 °C/min até 290 °C (7 min)
<b>Temperatura do Injetor</b>	280 °C
<b>Modo de Operação</b>	<i>Splitless</i> - 1 mim
<b>Gás de arraste</b>	Hélio (99,999% de pureza)
<b>Fluxo do gás de arraste</b>	1,20 mL min <sup>-1</sup>
<b>Temperatura da Interface</b>	290 °C
<b>Volume de injeção</b>	1 µL
<b>Impacto de elétrons</b>	70 eV
<b>Tempo de Análise</b>	42,86 min

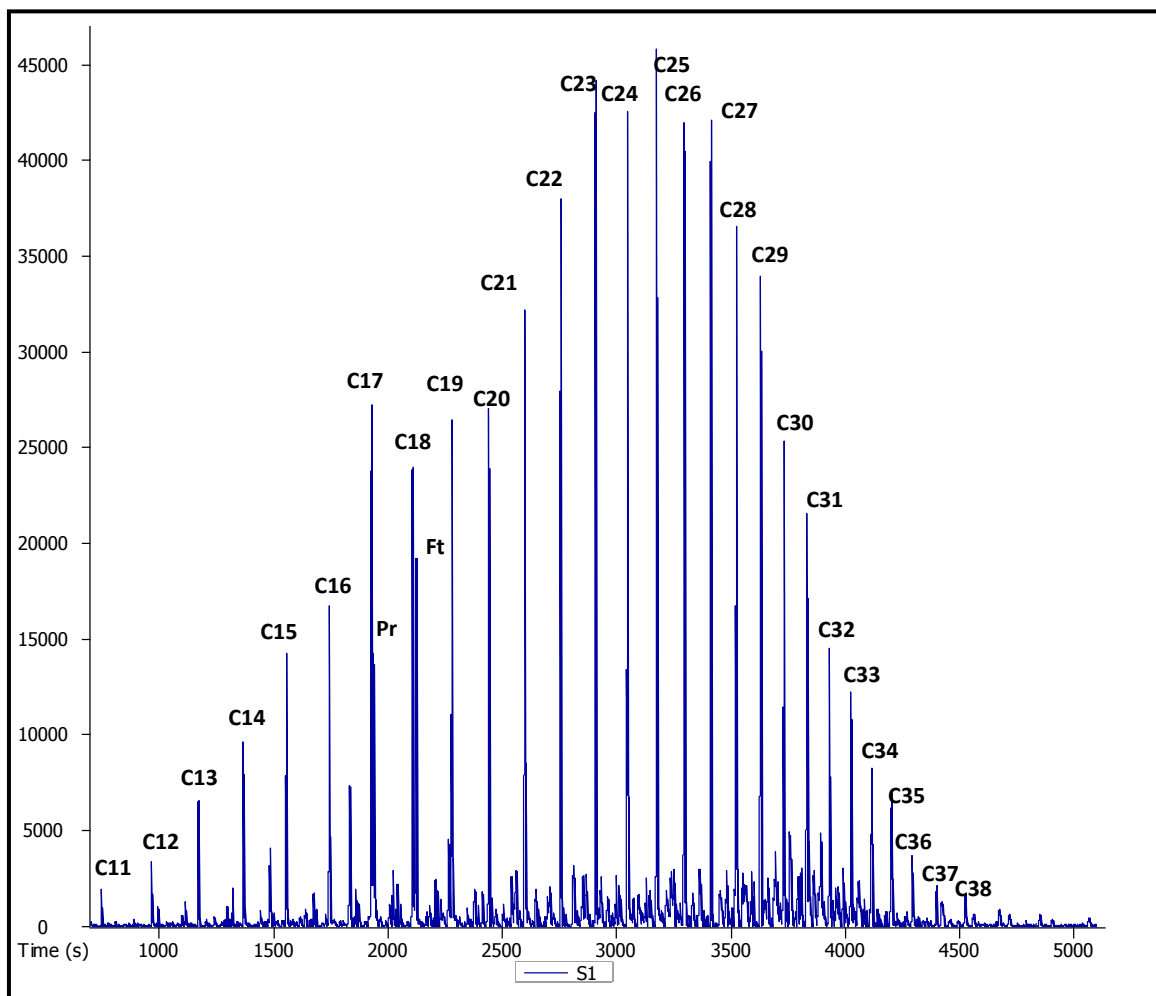
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise de óleos brutos por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama (GC/FID)

#### 4.1.1 Distribuição de alcanos nos Óleos Brutos

Com a análise das amostras de óleo bruto por GC/FID, foi possível observar o perfil e as características de distribuição dos n-alcanos e isoprenóides, pristano e fitano, nos óleos. A Figura 11 apresenta o perfil cromatográfico para a amostra AM-0841. As demais amostras também apresentaram perfil semelhante (ver Apêndice II).

**Figura 11-** Cromatograma obtido por GC/FID mostrando a distribuição de n-alcanos (C<sub>11</sub> a C<sub>38</sub>) e os biomarcadores pristano (Pr) e fitano (Ft) para o óleo bruto da amostra AM-0841.





Os *fingerprint* das sete amostras de óleo bruto mostraram-se semelhantes com característica de óleos parafínicos de baixa massa molecular com compostos entre n-C<sub>11</sub> e n-C<sub>38</sub>. Segundo Azevedo *et al.* (2009), as parafinas são observadas em óleos com predominância de compostos de baixa massa molecular (n-C<sub>10</sub> a n-C<sub>40</sub>) [9]. Os perfis dos óleos brutos em estudo mostraram a predominância de n-alcanos ímpares sobre pares característicos de matéria orgânica de origem continental. No estudo realizado por Rebouças *et al.* (2008) em amostras de óleos do campo de Pilar, sub-bacia Alagoas, foi observado a predominância de n-alcanos ímpares sobre pares com compostos entre C<sub>10</sub> e C<sub>35</sub> semelhantes aos óleos estudados [24].

#### 4.1.2 Índice Preferencial de Carbono (CPI) e Razão dos Isoprenóides

Os valores de CPI e das razões Pristano/Fitano para as amostras em estudo foram determinadas a partir das áreas dos picos cromatográficos obtidas pelos componentes individuais de cada óleo e estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7-** CPI e razão Pr/Ft para as amostras de óleos brutos.

AMOSTRAS	CPI	Pr/Ft
AM-0071	1,10	0,68
AM-1209	1,07	0,68
AM-0841	1,08	0,71
AM-0453	1,09	0,68
AM-0860	1,08	0,70
AM-1194	1,07	0,67
AM-0314	1,09	0,68

Os valores do Índice Preferencial de Carbono (CPI) das amostras indicam a predominância de n-parafinas ímpares sobre pares, mostrando que os valores de CPI foram superiores a 1, evidenciando serem amostras características de ambiente deposicional lacustre, com aporte de matéria orgânica de plantas superiores. No trabalho de Lima *et al.* (2007), com amostras de óleo bruto da Bacia sedimentar SE-AL, foi identificado a

predominância de n-alcanos ímpares sobre n-alcanos pares, consequentemente com valores de  $CPI > 1$  [57].

A razão dos isoprenóides Pristano/Fitano informa o nível de oxigenação do ambiente deposicional. Para as amostras a razão Pristano/Fitano foi menor que um ( $Pr/Ft < 1$ ), indicando que o ambiente deposicional é redutor, característico de ambiente hipersalino ou carbonático com predominância do fitano. Wang (2010) no estudo de sedimentos lacustres obteve resultados para a razão  $Pr/Ft$  entre (0,5-1,0), indicando que tais ambientes podem ser favoráveis a processos redutivos envolvendo a produção de n-alcanos a partir de ácidos graxos [65].

## 4.2 Análise elementar

A análise elementar foi realizada para as sete amostras de petróleo seguindo o item 3.3.1. O resultado do percentual de C, H, N, O e S está apresentado na Tabela 8.

**Tabela 8-** Análise elementar dos óleos brutos (% m/m).

<b>Amostras</b>	<b>C(%)</b>	<b>H(%)</b>	<b>H/C</b>	<b>N (%)</b>	<b>S(%)</b>	<b>O(%)</b>
<b>AM-1209</b>	76,89	10,65	1,65	0,2990	0,65	11,51
<b>AM-0453</b>	60,38	11,83	2,35	0,2003	0,62	26,97
<b>AM-0071</b>	85,31	12,02	1,69	0,3585	0,66	1,58
<b>AM-0314</b>	76,65	12,23	1,91	0,2974	0,52	10,30
<b>AM-1194</b>	82,12	12,20	1,78	0,3727	0,61	4,70
<b>AM-0860</b>	85,22	12,63	1,78	0,5115	0,65	0,99
<b>AM-0841</b>	82,97	13,53	1,96	0,6448	0,63	2,22

Ao analisar os resultados da Tabela 8, pôde-se observar teores de oxigênio atípicos para o tipo de matriz em estudo. Com destaque, para a amostra AM-0453 pelo elevado teor apresentado (26,97%). Esta alta oxigenação é um indicio de que as amostras contém uma significativa presença de água. Logo, as análises foram refeitas após um período de repouso das amostras, esse tempo foi requerido visto que objetivou-se propiciar a desemulsificação das amostras, ou seja, a separação entre o óleo e a água

emulsionada. Após esta separação, o ensaio da análise foi refeito e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9-** Análise elementar dos óleos brutos após desemulsificação das amostras.

<b>Amostras</b>	<b>C(%)</b>	<b>H(%)</b>	<b>H/C</b>	<b>N (%)</b>	<b>S(%)*</b>	<b>O(%)**</b>
<b>AM-1209</b>	87,59	13,84	1,89	0,3827	0,65	-
<b>AM-0453</b>	82,28	13,45	1,96	0,4183	0,62	3,23
<b>AM-0071</b>	88,24	13,30	1,81	0,4350	0,66	-
<b>AM-0314</b>	85,41	13,56	1,90	0,5967	0,52	-
<b>AM-1194</b>	85,43	13,30	1,87	0,5389	0,61	0,12
<b>AM-0860</b>	85,94	13,24	1,84	0,4780	0,65	-
<b>AM-0841</b>	87,04	12,84	1,77	0,4613	0,63	-

\*Analisado por EDX.

\*\* Determinado pela equação 2, item 3.3.1

A partir dos resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que o teor de carbono e hidrogênio foi similar para todas as amostras em estudo com uma porcentagem de carbono entre 82-87% e hidrogênio (12-13%), indicando que as amostras de óleos brutos são constituídas em sua maior parte por estruturas químicas de hidrocarbonetos.

Através dos teores de carbono e hidrogênio pôde-se determinar a relação H/C que está intimamente ligada à aromaticidade do óleo [6]. Quanto menor a razão H/C, maior o grau de aromaticidade. No entanto, todas as amostras apresentaram grau de aromaticidade semelhante (1,77-1,96).

Para os heteroátomos, a maior variação entre os diferentes tipos de óleos encontram-se no conteúdo de oxigênio e nitrogênio. Para os óleos em estudo pôde-se observar que depois do processo de separação entre a água e óleo, a presença de oxigênio foi encontrada apenas para as amostras AM-0453 (3,23%) e AM-1194 (0,12%), isto pode estar diretamente relacionado com a presença de compostos como cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres presentes nas frações mais pesadas do óleo, os quais podem ser confirmados pela análise de infravermelho das frações resinóicas, em que foram registradas

bandas características do grupo carbonila (C=O) em  $1737\text{ cm}^{-1}$  (ver Apêndice I).

#### **4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

Através da análise de EDX pôde-se determinar as concentrações de metais e ametais presentes nos óleos. A Tabela 10 apresenta os resultados das análises dos óleos brutos.

**Tabela 10-** Dados de EDX dos óleos brutos em estudo.

<b>AMOSTRA</b>	<b>AM-0071</b>	<b>AM-1209</b>	<b>AM-0841</b>	<b>AM-0453</b>	<b>AM-0860</b>	<b>AM-1194</b>	<b>AM-0314</b>
<b>S (%)</b>	0,65± 0,02	0,62± 0,02	0,66± 0,02	0,52± 0,02	0,61± 0,02	0,65± 0,02	0,63± 0,02
<b>Ni (µg g<sup>-1</sup>)</b>	14,8 ± 1,1	13,1± 1,4	12,6± 1,2	22,5± 2,0	28,4± 2,8	36,5± 2,9	27,4± 2,2
<b>Fe (µg g<sup>-1</sup>)</b>	5,1 ± 1,0	8,4± 1,2	15,9± 1,7	18,4± 1,7	34,1± 2,9	26,5± 2,8	24,6± 2,3
<b>Cl (%)</b>	-	0,04± 0,003	0,10± 0,005	0,33± 0,01	0,10± 0,005	0,33± 0,01	0,20± 0,007
<b>Ca (µg g<sup>-1</sup>)</b>	-	36,3 ± 5,6	38,9± 5,1	133,9± 6,9	52,6± 7,5	111,5± 8,3	76,1± 6,9
<b>Cu (µg g<sup>-1</sup>)</b>	-	8,5 ± 1,0	-	9,0± 1,33	-	15,4± 2,0	
<b>Br (µg g<sup>-1</sup>)</b>	-	-	-	1,7 ± 1,0	-	1,1± 1,0	1,0± 1,0
<b>K (µg g<sup>-1</sup>)</b>	-	-	-	36,3± 8,0	-	-	-
<b>Ho (µg g<sup>-1</sup>)</b>	-	29,1± 4,8	-	-	-	-	-
<b>Tm (µg g<sup>-1</sup>)</b>	-	15,6± 3,9	-	-	-	-	-
<b>Dy (µg g<sup>-1</sup>)</b>	-	-	10,3± 2,0	-	-	-	-
<b>Ag (µg g<sup>-1</sup>)</b>	10,3 ± 1,0	-	-	-	-	-	-

(-) Valores abaixo do limite de detecção do equipamento; \*Experimentos realizados em triplicata.

A Tabela 10 mostra a presença a presença majoritária dos átomos de Cl, S, Ca, Ni, Fe nos óleos. Os átomos Tm, K, Ho e Ag são mais raros aparecerem relacionados a este tipo de matriz e foram observados somente em algumas das amostras. Pode-se destacar a presença de três elementos químicos que foram encontrados pela análise de EDX que são muito importantes na caracterização do petróleo e que apareceram em todas as sete amostras estudadas, o Enxofre (S), o Níquel (Ni) e o Cloro (Cl).

Segundo Ávila *et al.* (2014), os compostos de enxofre estão entre os mais importantes heteroátomos constituintes do petróleo. Estes compostos ocorrem principalmente como tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e naftobenzotiofenos, e são responsáveis por problemas no armazenamento, na mistura e no processamento de frações de petróleo bruto nas operações de refino [30]. De acordo com Speight (2002), a determinação do enxofre leva a denominar o petróleo em duas classes: “Petróleo doce” (*sweet*), com teor de enxofre menor que 0,5% e “Petróleo Azedo” (*sour*), com teor de enxofre maior que 0,5% [4]. Com base nessas classes, todas as amostras em estudo foram classificadas como Petróleo Azedo, pois apresentaram teores entre 0,52-0,66%.

Analisando-se a presença do níquel nas amostras, foi observado concentrações em torno 12 a 36  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com o maior valor para a amostra AM-1194 (36  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Para fins de comparação, no estudo realizado por Molina *et al.* (2010), seis óleos colombianos, apresentaram concentrações entre 2,6 a 192  $\mu\text{g g}^{-1}$ , mostrando que quanto maior o °API menor a concentração de níquel. Nas amostras em estudo as menores concentrações ficaram para a amostra AM-1209, AM-0071 e AM-0841 que apresenta maiores grau API [66].

As concentrações de cloro são provenientes principalmente da água de produção, que está diretamente associada à formação das emulsões na interação com o óleo bruto. Segundo Speight (2006) a presença de cloro ocorre como material inorgânico (sais) solúvel em água, principalmente na fase aquosa das emulsões formadas com o óleo bruto [9]. O cloro foi identificado em todas as amostras (exceto a AM-0071) com maior concentração para a AM-0453 e AM-1194. O cloreto aparece principalmente associado aos átomos de Ca e K na forma de sais nos óleos brutos. Desta forma, nas amostras AM-0453 e AM-1194 que apresentaram maiores concentrações de cloreto,

consequentemente, foram detectadas maiores concentrações de Ca, sendo que o K foi detectado apenas para a amostra AM-0453.

O Fe foi detectado em todas as amostras, apresentando-se em maiores concentrações nas amostras AM-0860 ( $34,1 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e AM-1194 ( $26,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ). O cobre foi encontrado apenas nas amostras AM-1209, AM-0453 e AM-1194. Nas operações de refino, nas unidades de carregamento para o craqueamento catalítico, esses metais afetam a atividade do catalisador e resultam no aumento de gás, formação de coque e uma diminuição do rendimento da gasolina [9]. Escobar *et al.* (2012) determinaram concentrações de ferro entre  $3,34\text{-}90,1 \mu\text{g g}^{-1}$  e de cobre entre  $1,34\text{-}17,5 \mu\text{g g}^{-1}$ , associando as concentrações de Fe e Cu a complexos coloidais com ácidos naftênicos [63].

#### 4.4 Densidades dos óleos Brutos

A Tabela 11 mostra os resultados da determinação das densidades dos óleos brutos pelo método do picnômetro e valores de grau API a temperatura de  $18^\circ\text{C}$  (conforme descrito no item 3.3.3.) e de grau API fornecidos pela Petrobras.

**Tabela 11-** Densidade e API dos óleos brutos em estudo.

Amostras	Densidade ( $\text{g mL}^{-1}$ )	API**	API*
AM-0071	0,8677	31,34	23,72
AM-1209	0,8753	29,93	24,93
AM-0841	0,8620	32,42	23,48
AM-0453 <sup>a</sup>	0,9272	20,90	-
AM-0860	0,8674	31,91	23,47
AM-1194 <sup>b</sup>	0,8748	30,02	-
AM-0314	0,8728	30,40	23,00

\*Grau API fornecidos pela Petrobras; <sup>a,b</sup> Não coletado devido a intervenção no poço.

\*\* Grau API determinado fora das condições normatizadas =  $(141,5/(\text{densidade óleo/densidade da H}_2\text{O})^{18^\circ\text{C}}) - 131,5$

Através da tabela 11, pôde-se observar que o grau API realizado no laboratório apresentou valores maiores que os fornecidos pela Petrobras. A

determinação do grau API no laboratório foi realizada após um período de repouso que propiciou uma melhor separação entre água e óleo, tal fato corroborou uma menor densidade e maiores valores de grau API. Os valores fornecidos pela Petrobras, como a empresa não forneceu informações do procedimento nem de que parte do poço foi determinada o grau API, estes menores valores podem estar relacionados à presença de água no momento em que foi realizado. Porém, estes resultados são equivalentes ao relatados pelo boletim técnico da ANP (2015), o qual mostra que os óleos do campo de Carmópolis apresentaram grau API que variaram de 18 a 22, como também no trabalho realizado por Santos *et al.* (2015), em quatro amostras desse mesmo campo, apresentaram grau API entre 13-20. Logo, utilizou-se o grau API fornecido pela Petrobras para a classificação dos óleos em estudo. De acordo com o grau API, os óleos são classificados em leves, médios ou pesados. Os óleos aqui estudados são médios, pois apresentaram grau API entre 22-30.

As amostras apresentaram densidades e grau API semelhantes, exceto a amostra AM-0453 que apresentou a maior densidade entre os óleos em estudo, mostrando ser um óleo mais denso em relação aos demais o que pode ser atribuído à presença de emulsões devido a uma maior quantidade de tensoativos naturais (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos). Tal fato corrobora o maior teor de asfaleno (13,72%) entre as amostras em estudo (Tabela 12). A presença de emulsões nesta amostra também pode ser confirmada pela análise de EDX (Tabela 10), a qual apresentou as maiores concentrações de Cl, Ca e K, que são provenientes das águas de produção e estão diretamente associados à formação das emulsões.

#### **4.5 Teor de Asfaltenos**

A determinação do teor de asfaltenos foi realizada utilizando a metodologia de Azevedo *et al.* (2009), adaptada por Santos *et al.* (2015), com o objetivo de reduzir o tempo e a quantidade de reagentes utilizados. A proposta de adaptação descrita no item 3.3.5 mostrou pouca variação entre os métodos, cerca de aproximadamente 0,8%. A Figura 12 apresenta os asfaltenos precipitados após o procedimento realizado e seus teores estão apresentados na tabela 12.



**Figura 12-** Asfaltenos precipitados em n-heptano pelo método descrito no item 3.3.4 para a amostra AM-1194.



**Tabela 12-** Teor de asfaltenos dos óleos brutos.

Amostra	Teor
	(% m/m)
<b>AM-0071</b>	3,41±0,55
<b>AM-1209</b>	2,60±0,48
<b>AM-0841</b>	1,28±0,07
<b>AM-0453</b>	13,72±1,74
<b>AM-0860</b>	3,56±0,31
<b>AM-1194</b>	9,11±0,47
<b>AM-0314</b>	4,62±0,49

\*Experimentos realizados em triplicata.

Todas as amostras apresentaram valores diferentes de asfaltenos, destacando o óleo AM-0453 com 13,72% de fração asfáltica em sua composição. Em óleos mexicanos com diferentes graus API, Mineiro *et al.* (2013), utilizando a metodologia ASTM D3279, precipitaram asfaltenos em n-heptano obtendo valores entre 2-32%. Para os óleos com °API entre 21 e 27, os valores de asfaltenos foram de 8,70% e 15,74% semelhantes aos óleos AM-1194 e AM-0453 [42]. Adebisi *et al.* (2014), precipitaram os asfaltenos em n-pentano obtendo para os óleos um teor entre 3-4% de fração asfáltica, próximos aos demais óleos estudados [51]. Kharrat *et al.* (2007), realizaram a precipitação de asfaltenos usando como solventes n-pentano e n-heptano para

fins de comparação, mostrando que a depender tipo de solvente, obtém-se rendimentos diferentes da fração asfáltica para uma mesma amostra [44].

#### **4.6 Análise reológica dos óleos brutos**

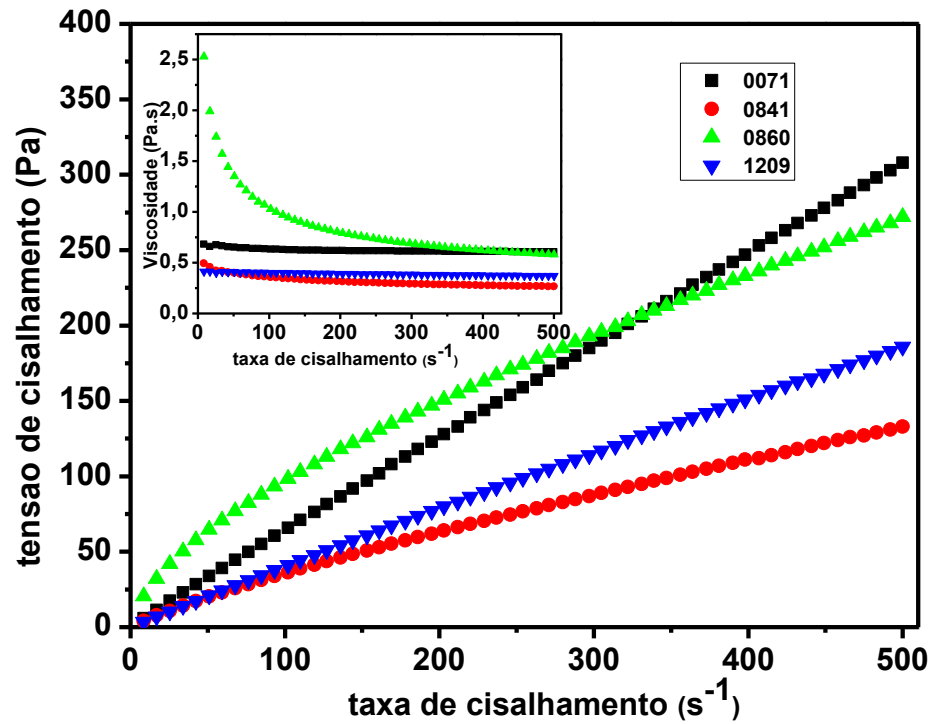
O estudo do comportamento reológico das sete amostras de petróleo foi realizado e a classificação reológica foi determinada conforme o item 3.3.4. A partir da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aplicada foi possível determinar a curva de escoamento, a qual mostra o comportamento reológico dos óleos em estudo. A Figura 13 apresenta a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e a viscosidade (figura inserida) para amostras de óleos brutos.

Exceto para as amostras AM-0071 e AM-1209 (Figura 13(a)), que apresentam comportamento mais próximo do Newtoniano (a curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento é linear), todas as amostras restantes apresentam claramente um comportamento não-Newtoniano pseudoplástico. O mesmo comportamento é característico para as amostras dos óleos brutos da Figura 13(b).

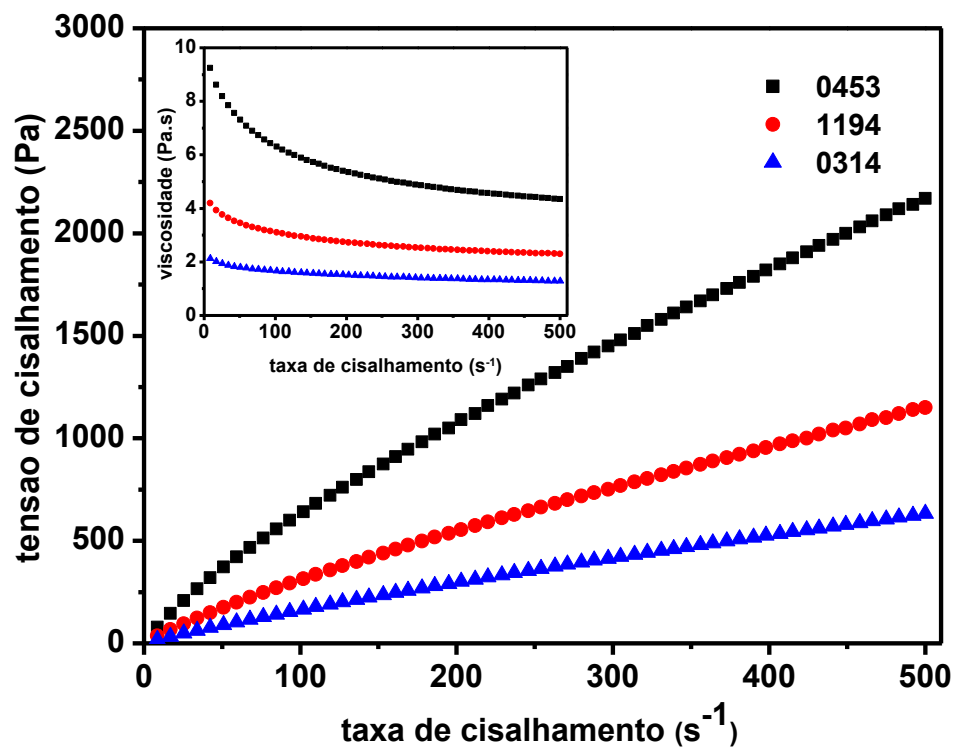
Em sistemas com comportamento não newtoniano pseudoplástico, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, conforme observado nas figuras inseridas. Este comportamento é esperado, pois o cisalhamento nos componentes constituintes do óleo causa sua deformação e orientação no sentido do fluxo, diminuindo a resistência interna e consequentemente a viscosidade. Neste caso, a viscosidade é denominada aparente, pois depende não só da temperatura e pressão, mas também da taxa de cisalhamento. Para os sistemas Newtonianos, tais como as amostras AM-0071 e AM-1209, a viscosidade é praticamente constante e só depende da temperatura.

**Figura 13-** Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e a viscosidade (figura inserida) para amostras de óleos brutos.

A)



B)



A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, além de fornecer informações do tipo de comportamento reológico possibilita obter também, a partir de ajustes de modelos adequados, informações quantitativas a respeito da viscosidade e de alguns parâmetros reológicos.

A análise das curvas mostra que o comportamento reológico dos óleos brutos estudados é mais bem descrito a partir do ajuste pelo modelo de Lei de Potência ou de Ostwald–de Waele, descrito pela **Equação 3** [69].

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 3}$$

aonde K e n são considerados parâmetros reológicos, sendo, respectivamente, o índice de consistência e o índice do comportamento de fluxo. O parâmetro K é numericamente igual a viscosidade aparente e se  $n = 1$  o sistema é newtoniano,  $n < 1$  é pseudoplástico e  $n > 1$ , o sistema é dilatante [69].

As curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento foram ajustadas de acordo com o modelo de Lei de Potência (Eq 3.0) e os parâmetros reológicos são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13-** Parâmetros reológicos, K (Índice de Consistência) e n (Índice do comportamento do fluxo) obtidos a partir do modelo de lei de potência, de amostras de óleos brutos.

Amostras	K (Índice de Consistência)	n (comportamento do fluido)
AM-0453	17,41±0,87	0,77±0,002
AM-0071	0,74±0,04	0,97±0,004
AM-0314	3,57±0,03	0,83±0,000
AM-0841	0,85±0,01	0,81±0,002
AM-0860	5,08±0,38	0,64±0,004
AM-1194	7,03±0,24	0,82±0,004
AM-1209	0,57±0,07	0,94±0,001

*\*Experimentos realizados em triplicata.*

As amostras AM-0071 e AM-1209 apresentaram  $n \approx 1$ , ou seja, comportamento mais próximo ao Newtoniano, confirmando o que já foi discutido anteriormente. As outras amostras apresentaram  $n < 1$  confirmando o

comportamento não Newtoniano pseudoplástico, caracterizado pela diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento como mostrado nas Figuras 13a e 13b. Djemiat *et al.* (2015) realizaram um estudo reológico de um óleo bruto proveniente da Argélia em diferentes temperaturas (20°C, 30°C e 50°C), obtendo um comportamento não Newtoniano pseudoplástico, semelhante aos óleos aqui estudados [66].

A partir do índice de consistência (K), pôde-se determinar os valores da viscosidade de cada óleo bruto, os quais apresentam uma variação entre 0,57-17,41 Pa.s. A amostra AM-0453 se destaca por apresentar uma maior viscosidade, indicando ser um óleo mais emulsionado. Óleos altamente viscosos tendem a formar emulsões mais estáveis que os óleos de baixa viscosidade. Este resultado corrobora o apresentado pela análise de EDX, em que a amostra AM-0453 apresentou as maiores concentrações de Cl, Ca e K, maior densidade (0,9272 g mL<sup>-1</sup>) e maior teor de asfaltenos (13,72%), mostrando ter características diferenciadas das demais. As amostras AM-0071 e AM-1209 apresentaram os menores valores para a viscosidade, indicando serem óleos mais leves. Para tal, estas amostras apresentaram os maiores valores de °API entre os óleos estudados.

#### **4.7 Fracionamento SARA em macrocoluna**

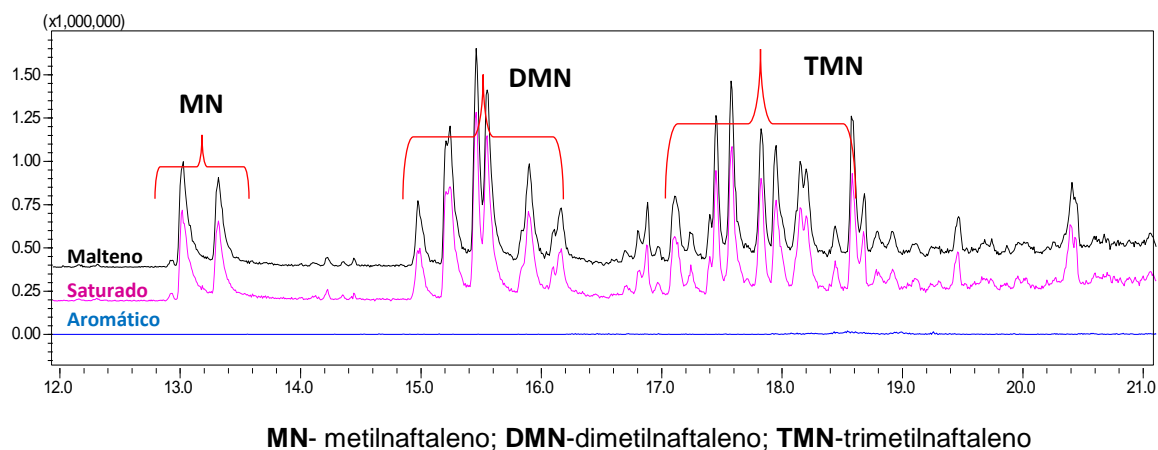
A princípio foi realizado o fracionamento da metodologia SARA convencional conforme o método descrito no item 3.3.6.1.1(pág. 27) a partir do óleo bruto. Os rendimentos gravimétricos obtidos para as frações de Asfaltenos, Voláteis, Saturados, Aromáticos e Resinas estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14-** Rendimento SARA dos óleos brutos obtido pela metodologia adaptada por Santos *et al* (2015) para a macrocoluna.

Amostra Frações(%)							
	AM-0071	AM-1209	AM-841	AM-453	AM-860	AM- 1194	AM-314
<b>Saturados</b>	50,28	53,00	53,17	42,47	54,37	47,69	48,17
<b>Aromáticos</b>	21,25	22,10	21,79	17,56	19,75	21,73	20,59
<b>Resinas</b>	6,88	8,67	6,04	6,96	7,02	5,45	5,16
<b>Polares</b>	1,30	1,30	0,90	1,90	1,87	1,1	1,15
<b>Asfaltenos</b>	4,16	2,69	1,52	10,58	2,82	7,47	5,48
<b>Volatéis</b>	12,01	12,72	13,32	19,28	11,95	10,68	12,94
<b>Recuperação</b>	95,88	100,00	96,74	98,75	97,78	94,12	93,49

Após o fracionamento SARA em macrocoluna pela metodologia descrita no item 3.3.6.1.1(pág. 27), foi observado que houve uma mistura nas frações entre saturados e aromáticos. Isto foi comprovado pelas análises no GC/MS (Figura 14), e ocorreu com as sete amostras em estudo.

**Figura 14-** Cromatograma no modo (MSI) para aromáticos de razão  $m/z$  142 (metil-naftaleno), 156 (dimetil-naftaleno) e 170 (trimetil-naftaleno) da amostra AM-0071.



Através do monitoramento seletivo de íons (MSI) pôde-se observar que os compostos aromáticos presentes no malteno do óleo bruto estavam coeluidos na fração de saturados, e os mesmos não apareceram na fração de aromáticos, mostrando que a metodologia necessitava de uma otimização para uma melhor eficiência na separação. Para tal, foram realizados alguns

experimentos através da cromatografia em coluna aberta (CCA), em que foi efetuada a variação dos parâmetros: solvente, adsorvente e diâmetro da coluna, conforme a Tabela 15.

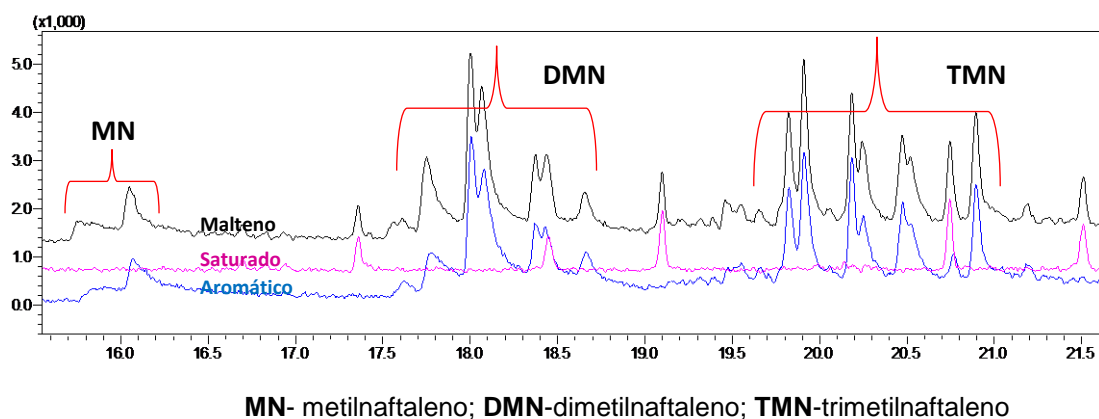
**Tabela 15-** Experimentos realizados através da cromatografia em coluna aberta (CCA) para a macrocoluna.

Experimentos	Fração/Solvente	Adsorventes Tipo/Quantidade	Diâmetro da Coluna
Exp.1	<b>Saturado:</b> heptano		
	<b>Aromático:</b> tolueno	Sílica/(6 g)	<b>1,6 cm</b>
	<b>Resina:</b> tolueno:metanol (9:1)	5% de água	
	<b>Polares:</b> metanol		
Exp. 2	<b>Saturado:</b> heptano		
	<b>Aromático:</b> tolueno	Sílica/(3 g)	<b>1,6 cm</b>
	<b>Resina:</b> tolueno:metanol (9:1)	Alumina/(3 g)	
	<b>Polares:</b> metanol	5% de água	
Exp. 3	<b>Saturado :</b> hexano		
	<b>Aromático:</b> hexano:diclorometano (7:3)	Sílica/(6 g)	<b>1,6 cm</b>
	<b>Resina:</b> tolueno:metanol (1:1)	5% de água	
	<b>Polares:</b> metanol		
Exp. 4	<b>Saturado :</b> hexano		
	<b>Aromático:</b> hexano:diclorometano (7:3)		<b>1,6 cm</b>
	<b>Resina:</b> tolueno:metanol (1:1)	Sílica/(10 g)	
	<b>Polares:</b> metanol	5% de água	
Exp. 5	<b>Saturado :</b> hexano		
	<b>Aromático:</b> hexano:diclorometano (7:3)	Sílica/(10 g)	<b>1,0 cm</b>
	<b>Resina:</b> tolueno:metanol (1:1)	5% de água	
	<b>Polares:</b> metanol		

Após os experimentos de otimização, observou-se que através das condições descritas para o experimento 4 (Tabela 15), foi alcançado uma melhor separação entre essas frações, e ao avaliar o cromatograma de íons

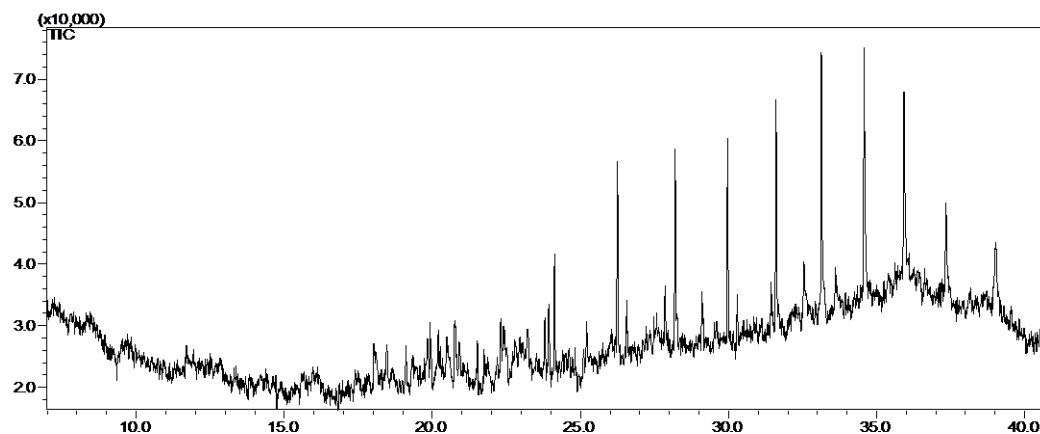
seletivos (Figura 15), ficou evidente que a fração de saturados não apresentava compostos aromáticos coeluídos.

**Figura 15-** Cromatograma de íons seletivos para os aromáticos:  $m/z$  142, 156 e 170 da amostra AM-0071.



O cromatograma (Figura 15) no modo MSI mostrou que os íons característicos dos compostos aromáticos presentes no maltene não apareceram na fração de saturados, indicando que houve a separação desses compostos através da cromatografia em coluna aberta. Esta separação ocorreu devido ao aumento da quantidade de massa do adsorvente (sílica), que proporcionou uma melhor interação entre o adsorvente e a amostra. Porém quando observado o cromatograma da corrente total de íons (TICC) da fração aromática, pode-se observar a presença de n-alcenos residuais presentes na fração de aromáticos (Figura 16).

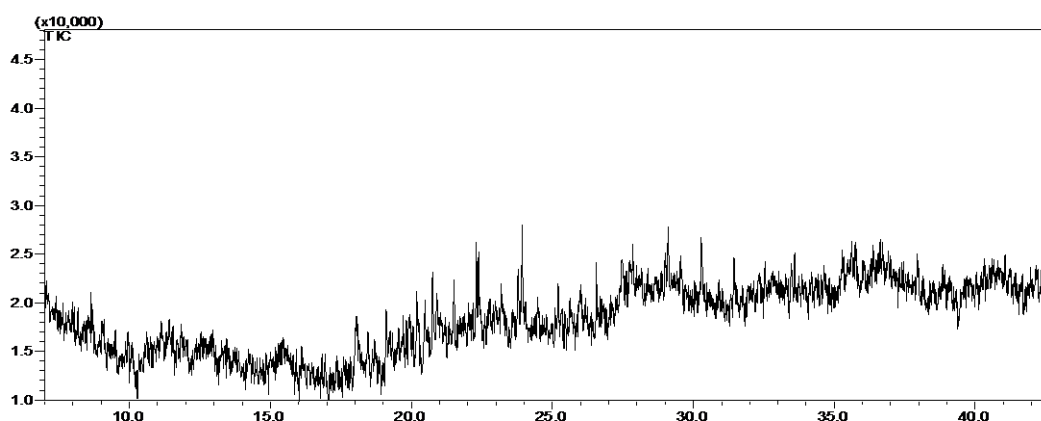
**Figura 16-** Cromatograma da corrente total de íons (TICC) da fração aromática da amostra AM-0453





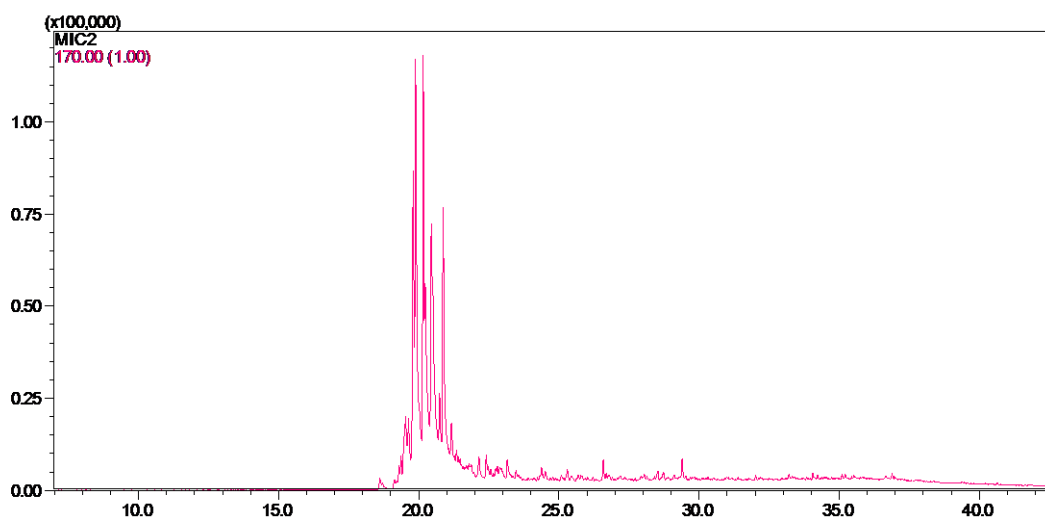
A Figura 16 mostrou que o procedimento realizado através da cromatografia em coluna aberta ainda necessitava de otimização. A fim de se obter uma melhor eficiência na separação dessas frações, foi realizado o experimento 5, em que foi mantido a massa do adsorvente e, se variou o diâmetro interno da coluna de vidro, para aumentar o número de pratos teóricos da fase estacionária (sílica). Consequentemente houve um aumento no caminho de migração da amostra (malteno), resultando em uma separação efetiva, ou seja, sem a presença de n-alcanos na fração aromática, isto pode ser observado através do TICC da fração aromática (Figura 17).

**Figura 17-** Cromatograma da corrente total de íons (TICC) da fração aromática obtida a partir da cromatografia em coluna aberta com diâmetro interno de 1,0 cm da amostra AM-0453 (Tabela15, Exp. 5).



O cromatograma (Figura 17) da corrente total de Íons (TICC) mostrou que houve uma boa separação através da cromatografia em coluna aberta, porém os compostos aromáticos, devido as suas pequenas concentrações nos óleos brutos, podem ser melhor visualizados no modo de íons seletivos (MSI) no GC/MS. A Figura 18 mostra o cromatograma de massas do íon  $m/z$  170, os demais íons analisados para a amostra AM-1209 estão em anexo (Ver Apêndice III). As demais amostras apresentaram o mesmo perfil.

**Figura 18-** Cromatograma de massas do íon  $m/z$  170, característicos dos trimetil-naftalenos da fração aromática para a amostra AM-1209.



Após a otimização da cromatografia em coluna aberta realizada na macrocoluna, a metodologia SARA foi reproduzida para todas as sete amostras em estudo, a fim de se obter as quatro frações do óleo. Os percentuais de rendimento gravimétrico para cada fração estão apresentados na Tabela 16, juntamente com seus desvios padrões.

**Tabela 16-** Rendimento das frações SARA de óleos brutos após a otimização para a macrocoluna (Tabela15, Exp. 5).

Amostras							
Frações(%)	AM-0071	AM-1209	AM-841	AM-453	AM-860	AM-1194	AM-0314
Saturados	44,93±2,94	43,14±0,65	45,74±0,83	39,67±1,72	45,51±3,42	41,74±2,09	41,23±0,34
Aromáticos	19,17±0,68	17,55±0,04	17,27±0,49	15,23±0,65	17,23±0,29	18,12±0,18	17,92±0,45
Resinas	16,00±0,53	16,37±1,35	14,54±1,15	15,55±1,97	14,40±0,15	14,15±0,31	15,49±0,59
Polares	0,86±0,32	0,35±0,08	0,61±0,61	0,07±0,02	0,27±0,32	0,49±0,32	1,22±0,99
Asfaltenos	3,41±0,55	2,60±0,48	1,28±0,07	13,72±1,74	3,56±0,31	9,11±0,47	4,62±0,49
Voláteis	9,90±0,51	10,85±0,20	11,34±0,58	11,39±0,24	10,66±0,44	9,15±0,38	11,00±0,26
Recuperação	94,30	90,87	90,77	95,65	91,64	92,77	91,49

\*Experimentos realizados em triplicata.

A recuperação final do método apresentou valores superiores a 90% para o fracionamento SARA de todas as amostras de óleo bruto.

A fração de saturados, na qual inclui os n-alcenos no óleo bruto, apresentou um maior percentual em relação às demais frações (aromáticos, resinas, polares e asfaltenos) para todas as amostras. Destacando as amostras AM-0841 e AM-860 com os maiores valores (~45%) de compostos saturados. Os n-alcenos na fração de saturados apresentaram-se de forma majoritária nos óleos brutos, corroborando os resultados da análise elementar (Tabela 8), em que há predominância dos teores de C e H. Como também na análise de infravermelho (Figura 24), em que foram observados bandas intensas e bem definidas relativas aos compostos alifáticos indicando uma maior presença dos compostos saturados.

A segunda fração que foi obtida pela eluição com hexano:diclorometano (7:3), representa os compostos aromáticos presente no óleo bruto. Em geral, os óleos brutos apresentaram valores entre 15-19%, destacando a amostra AM-0453 com menor percentual gravimétrico desta fração. A fração resinóica foi responsável por aproximadamente 14 a 16% da composição das amostras dos óleos estudados, destacando-se a amostra AM-1209 que apresentou o maior valor percentual (16%).

Ao fim do processo de fracionamento, a coluna foi eluída com metanol, obtendo-se a fração de compostos polares constituintes dos óleos brutos. Foi observado que nesse último procedimento de fracionamento os menores teores de compostos foram obtidos dos óleos brutos em estudo com percentuais que não superaram 2% da massa total da amostra inicial. Dentre elas destacou-se a amostra AM-0314 com o maior teor de fração polar 1,22%, todas as outras amostras apresentaram percentuais abaixo de 0,90%.

Em seu estudo de óleos brutos leves e pesados, Minero *et al.* (2013), utilizando a metodologia ASTM 2700, realizaram o fracionamento SARA de cinco óleos brutos de campos mexicanos para óleos com ( $^{\circ}\text{API}= 21,2$ ) o teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, respectivamente, de 32%; 26%; 25%; 15%, mostrando que mesmo com API semelhante ao dos óleos aqui estudados, diferem em sua composição química nas frações obtidas pelo método SARA [42].

#### 4.7.1 Comparação entre as metodologias SARA realizadas na macrocoluna

O estudo em coluna utilizando como adsorvente a sílica foi aplicado para as duas metodologias de fracionamento, a metodologia adaptada (M1) utilizando 6 g de sílica, n-heptano e tolueno para eluição das frações de saturados e aromáticos, respectivamente, e a metodologia otimizada (M2), utilizando 10 g de sílica e n-hexano e n-hexano:diclormetano, para eluição das mesmas frações, respectivamente. A comparação dos resultados para as metodologias SARA em estudo pode ser observada na Tabela 17.

**Tabela 17-** Resultados da diferença percentual entre a metodologia M1 e M2 para cada fração do óleo bruto realizado em macrocoluna.

		Diferença (M1*- M2**) em %					
Amostras Frações	AM-0071	AM-1209	AM-0841	AM-0453	AM-0860	AM-1194	AM-0314
Saturados	5,35	9,86	7,43	2,8	8,86	6,22	6,94
Aromáticos	2,08	4,55	4,52	2,33	2,52	3,61	2,67
Resinas	-9,12	-7,70	-8,50	-5,59	-7,38	-8,70	-10,33
Polares	0,44	0,95	0,29	1,83	1,60	0,61	-0,07

M1\* metodologia adaptada por Santos et al. (2015); M2\*\* Metodologia otimizada

As colunas aplicadas em M1 e M2 apresentaram resultados distintos para todas as frações. Em relação à fração de saturados foi observado que a M1 apresentou um maior percentual desta fração entre 2,80-9,86% a mais do que as frações obtidas pela metodologia M2. Isso se deve a presença de coeluição das frações de saturados e aromáticos, na qual parte da fração de aromáticos foram eluídos juntamente com a primeira fração (saturados), evidenciado pela análise desta fração no GC/MS. Para a fração de aromáticos, M1 também apresentou valores levemente superiores (2-4%) a M2.

A fração resinóica apresentou maiores valores para a metodologia M2. Isso ocorreu devido ao aumento da força de eluição do solvente tolueno: metanol (1:1), tendo em vista que esta fração apresentou uma maior afinidade

pelo adsorvente que é polar, logo, estes compostos ficaram mais fortemente adsorvidos na fase estacionária, portanto, os solventes utilizados precisam ter a força necessária para arrastar os compostos presentes da fração das resinas. Sendo assim, o aumento da força eluotrópica, força que ocorre entre o eluente e o analito, faz com que determinados compostos sejam somente eluídos de acordo com a afinidade pelo solvente. Com isso, ao aumentar a força de eluição, pôde-se obter maiores percentuais desta fração, conseguindo-se arrastar mais compostos adsorvidos na fase estacionária.

De modo geral, as frações polares apresentaram um menor rendimento através da M2, indicando que todos compostos foram eluídos nas frações de saturados, aromáticos e resinas. Contudo, pode-se observar que após variar solventes e adsorventes foi obtido uma melhor separação entre as frações através da M2.

No estudo realizado por Kharrat *et al.* (2007), diferentes metodologias SARA foram comparadas, comprovando que a técnica de fracionamento é dependente do tipo/volume de solvente ou adsorvente, pois a utilização de grande ou pequena quantidade apresentará diferença no rendimento de cada fração [44].

#### **4.8 Fracionamento SARA em microcoluna**

Em geral, os métodos utilizados para separar o petróleo em classes de compostos (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) ainda consomem grandes quantidades de solventes, adsorventes e amostras, além de ser um método bastante demorado. Neste trabalho, foi realizada a miniaturização do método convencional, a fim de torna-los mais rápido e econômico.

A princípio foi realizado o fracionamento da metodologia SARA miniaturizada, conforme o método descrito no item 3.3.6.2 (pág.29) a partir do óleo bruto. Os resultados para a redução de escala (microcoluna) estão apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18-** Rendimento SARA obtido pelo método da microcoluna (metodologia adaptada por Bastow, 2007) item 3.3.6.2.

<b>Amostras</b> <b>Fração(%)</b>	<b>AM-0071</b>	<b>AM-1209</b>	<b>AM-0841</b>	<b>AM-0453</b>	<b>AM-0860</b>	<b>AM-1194</b>	<b>AM-314</b>
<b>Saturados</b>	31,75	48,71	28,17	39,66	40,75	45,42	28,84
<b>Aromáticos</b>	15,44	19,65	24,75	9,20	16,98	14,53	12,90
<b>Resinas</b>	14,58	10,25	9,39	6,37	10,18	9,90	9,10
<b>Polares</b>	2,57	7,69	9,39	4,90	7,64	1,85	7,50
<b>Asfaltenos</b>	4,16	2,69	1,51	10,58	2,82	7,47	5,48
<b>Voláteis</b>	8,25	9,21	9,66	13,61	8,96	8,46	10,36
<b>Recuperação</b>	73,75	98,20	82,87	84,32	87,33	87,63	74,18

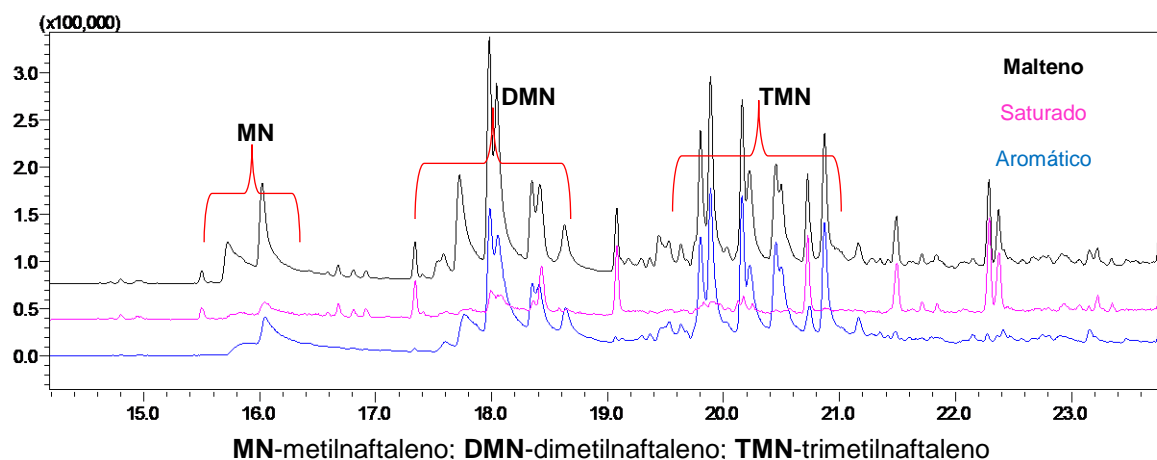
Após o fracionamento em microcoluna as frações foram analisadas por GC/MS. Os resultados mostraram que houve sobreposição das frações, assim como ocorreu na macrocoluna, logo, a miniaturização do método também necessitava de uma otimização. A fim de se obter uma melhor separação entre as frações, como também produzir valores na análise gravimétrica semelhantes ao método convencional foram realizados alguns experimentos em microcoluna variando o tipo/quantidade de adsorvente como pode ser visto na Tabela 19.

**Tabela 19-** Experimentos realizados para a otimização da microcoluna.

Experimentos	Massa amostra (mg)	Massa de adsorvente	Solvente (2 mL)
<b>Exp. 1</b>	10	150 mg de sílica + 5% de água	<b>Saturado</b> :hexano <b>Aromático</b> :hexano:diclometano(7:3) <b>Resina</b> :tolueno:metanol (1:1) <b>Polares</b> : metanol
<b>Exp. 2</b>	10	100 mg de alumina (2% de água) e 50 mg de sílica (5%)	<b>Saturado</b> :hexano <b>Aromático</b> :hexano:diclometano(7:3) <b>Resina</b> :tolueno:metanol (1:1) <b>Polares</b> : metanol
<b>Exp. 3</b>	10	300 mg de sílica + 5% de água	<b>Saturado</b> :hexano <b>Aromático</b> :hexano:diclometano(7:3) <b>Resina</b> :tolueno:metanol (1:1) <b>Polares</b> : metanol
<b>Exp. 4</b>	10	500 mg sílica +5% de água	<b>Saturado</b> :hexano <b>Aromático</b> :hexano:diclometano(7:3) <b>Resina</b> :tolueno:metanol (1:1) <b>Polares</b> : metanol

Nos experimentos acima realizados pode-se destacar o experimento 4, no qual foi utilizado 500 mg de sílica com 5% de água, em que foi observado uma melhor separação das frações de saturados e aromáticos ( Figura 19).

**Figura 19-** Cromatograma de íons seletivos (MSI) para aromáticos de razão  $m/z$  142 (metil-naftaleno), 156 (dimetil-naftaleno) e 170 (trimetil-naftaleno) da amostra AM-0453 referente à microcoluna.



Ao observar o cromatograma de íons seletivos obtido do processo de microcoluna, pôde-se notar que houve uma separação dos compostos aromáticos ( $m/z$  142, 156 e 170). Isso ocorreu ao aumentar a quantidade de sílica utilizada e, conseqüentemente o número de pratos teóricos, obtendo uma melhor separação, assim como também ocorreu na macrocoluna.

Após a otimização da microcoluna a metodologia foi reproduzida para as sete amostras de óleo bruto, e, em seguida, calcularam-se os rendimentos gravimétricos para as frações (Tabela 20).

**Tabela 20-** Rendimentos das frações SARA de óleos brutos realizado através da microcoluna após a otimização (Tabela 19, Exp. 4)

Amostra							
Fração(%)	AM-0071	AM-1209	AM-841	AM-453	AM-860	AM-1194	AM-314
<b>Saturados</b>	41,49±1,76	44,55±1,73	41,45±7,28	36,67±3,36	44,53±2,63	42,62±1,96	39,63±1,79
<b>Aromáticos</b>	21,38±4,68	15,55±3,06	14,43±4,30	15,75±1,71	17,41±3,89	14,81±1,34	18,62±2,07
<b>Resinas</b>	15,79±1,99	18,65±3,63	14,75±1,85	15,26±2,25	17,61±1,05	16,37±1,37	20,45±4,57
<b>Polares</b>	2,78±1,30	4,74±1,30	3,81±0,88	1,97±0,85	4,44±2,00	3,89±1,34	4,09±0,75
<b>Asfaltenos</b>	3,42±0,55	2,60±0,48	1,28±0,07	13,72±1,74	3,56±0,31	9,11±0,47	4,62±0,49
<b>Voláteis</b>	9,91±0,51	10,85±0,20	11,34±0,58	11,39±0,24	10,66±0,44	9,15±0,38	11,00±0,26
<b>Recuperação</b>	94,77	96,96	87,06	94,77	98,23	95,97	98,42

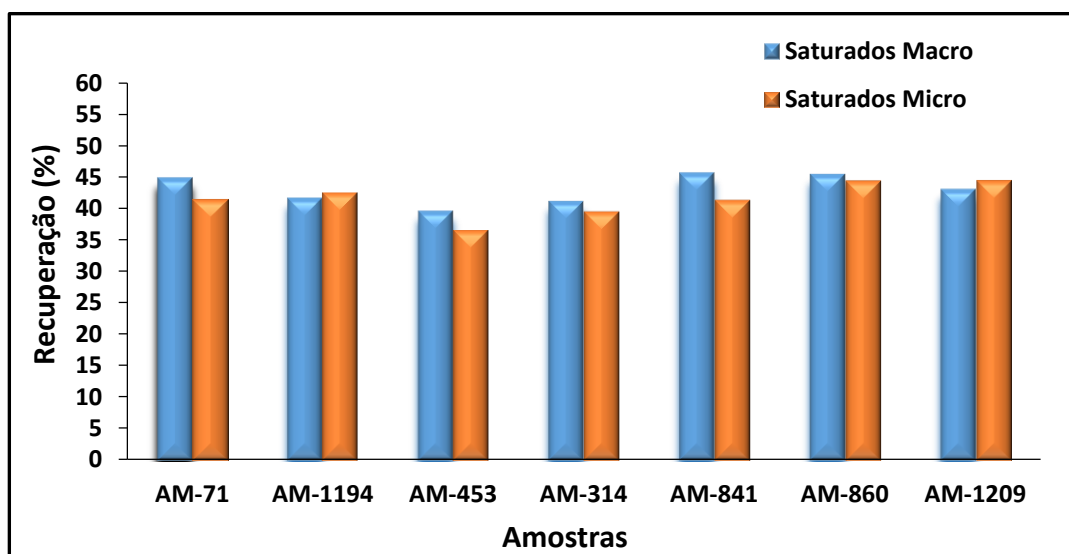
\*Experimentos realizados em triplicata.



A recuperação do método de fracionamento em microcoluna realizado neste trabalho apresentou valores entre 87-98%. Para fins de comparação, em seu trabalho Bastow *et al.* (2007), realizaram o fracionamento SARA em microcoluna sem a retirada da fração asfáltica e dos voláteis, obtendo recuperações inferiores (55-80%) ao dos óleos aqui estudados.

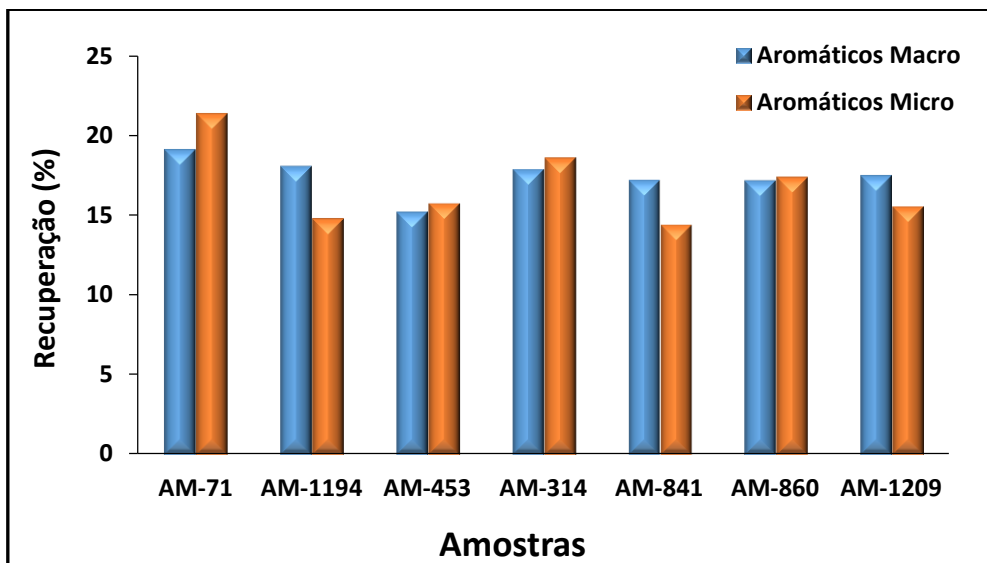
Para melhor comparação dos resultados gravimétricos das frações dos óleos brutos entre a macrocoluna otimizada (Tabela 15, Exp. 5) e microcoluna otimizada (Tabela 19, Exp. 4) foram construídos gráficos de correlação conforme as Figuras 20, 21, 22 e 23.

**Figura 20-** Comparação entre o rendimento das frações de saturados em macro e microcoluna.



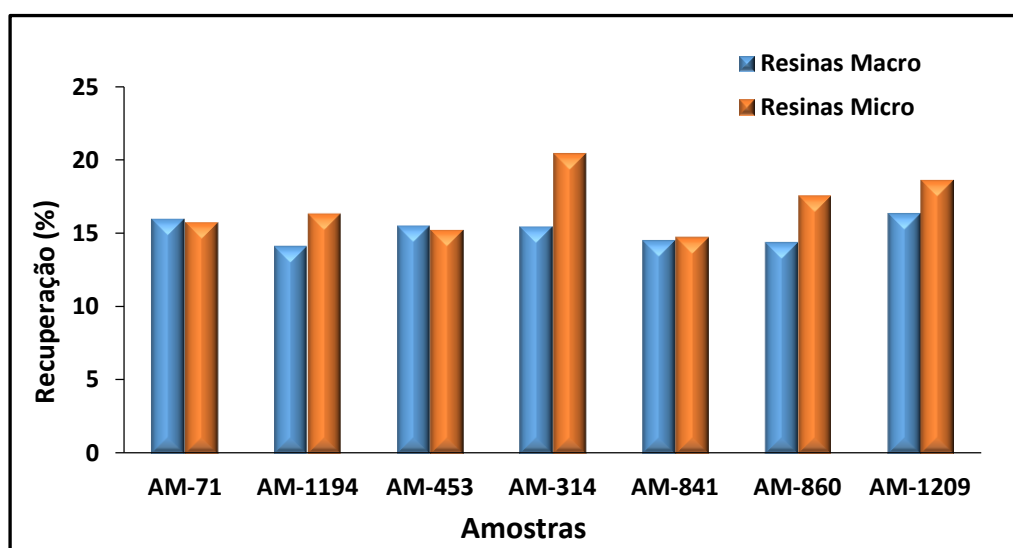
De acordo com os resultados do fracionamento em coluna aberta para a fração de saturados, verifica-se que houve eficiência na separação desses compostos presentes nas amostras de petróleo, e resultados semelhantes entre o método convencional e o método miniaturizado como observado na Figura 20.

**Figura 21-** Comparação do rendimento das frações de aromáticos em macro e microcoluna.



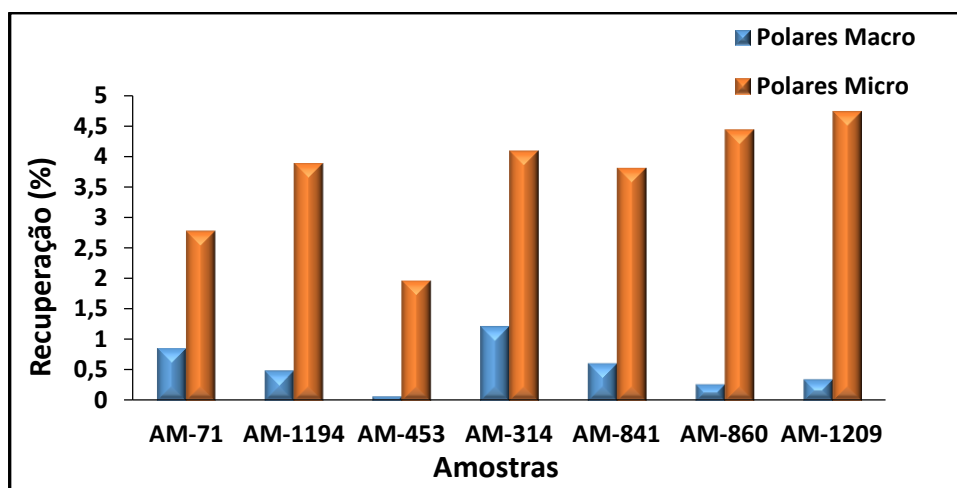
Os resultados para a fração de aromáticos entre os dois métodos (macro e microcoluna) apresentaram resultados semelhantes (Figura 21), os quais não variaram mais que 3%. Isso indica que o método miniaturizado conseguiu eluir praticamente todos compostos aromáticos presentes no malteno do óleo bruto, quando comparados com o método convencional.

**Figura 22-** Comparação do rendimento das frações resinóicas em macro e microcoluna.

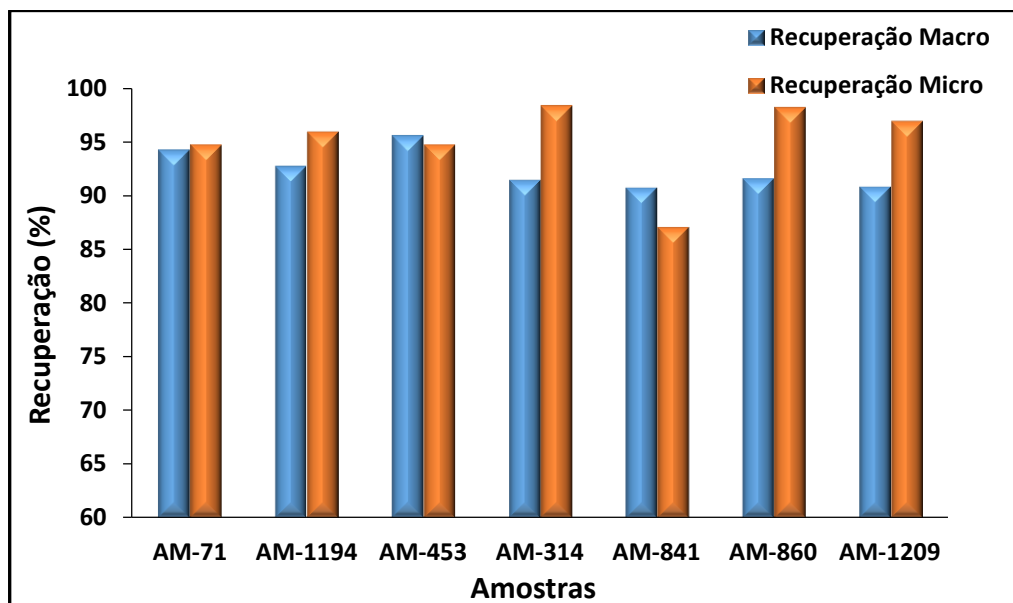


A fração das resinas apresentaram rendimentos semelhantes para ambos os métodos estudados, porém as maiores diferenças ficaram para as amostras AM-0314, AM-0860, AM-1209, que no processo de fracionamento em microcoluna apresentaram valores superiores aos da macrocoluna, como pode ser visto na Figura 22. Como as frações resinóicas apresentaram grupos funcionais polares capazes de formar ligação de hidrogênio que por sua vez apresentam maior interação pelo adsorvente (sílica), que é polar, logo estas frações ficaram mais retidas na coluna cromatográfica, como ocorreu no processo da macrocoluna para as amostra AM-0314, AM-0860, AM-1209, que apresentaram uma menor recuperação das frações resinóicas. Em contrapartida, na microcoluna em virtude da menor quantidade de massa de adsorvente e amostra mais compostos foram eluídos. Tal fato também pode ser observado com a eluição da última fração (compostos polares), os quais apresentaram um maior rendimento para o fracionamento em microcoluna como pode ser visto na Figura 23.

**Figura 23-** Comparação do rendimento das frações de compostos polares em macro e microcoluna.



**Figura 24-** Comparação entre as recuperações do método em macro e microcoluna.



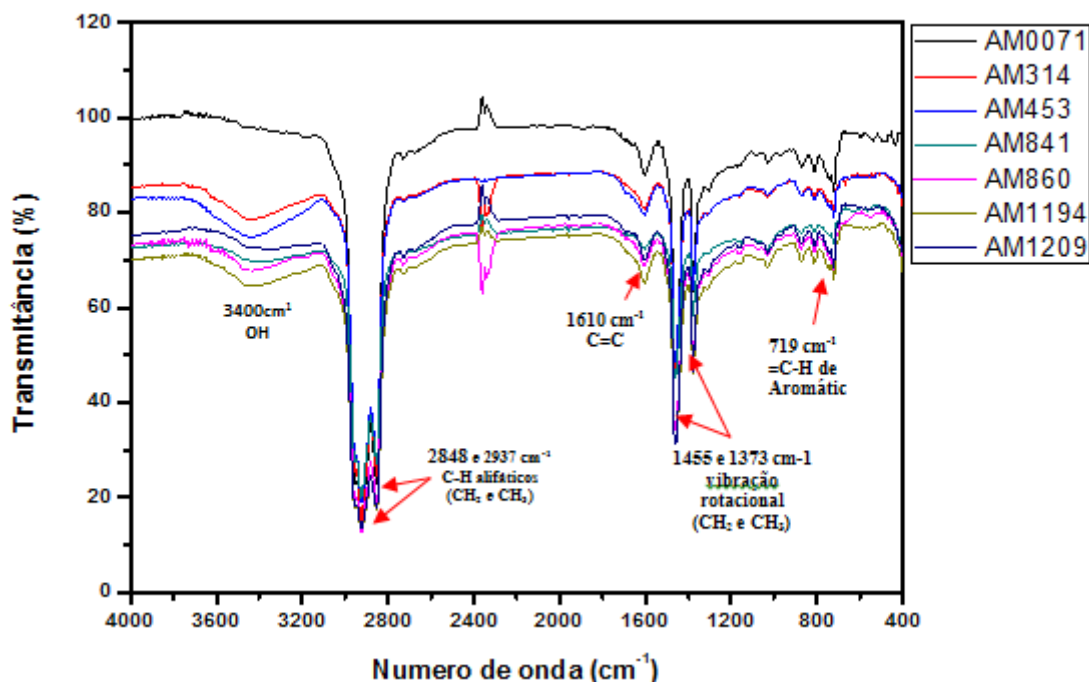
A Figura 24 mostra que as recuperações do método miniaturizado mostraram-se elevadas e superiores ao método convencional, exceto para as amostras AM-0453 e AM-0841. Estes resultados mostraram que a redução de escala utilizando pequenas quantidades de solventes, adsorventes e amostra, permitiu o desenvolvimento de um método rápido, econômico e confiável com recuperação reproduzível entre os hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas de óleos brutos. O procedimento em microescala tem vantagens práticas sobre o método convencional, destacando principalmente o tempo reduzido de trabalho.

## 4.9 Espectroscopia no Infravermelho

### 4.9.1 Infravermelho de óleos brutos

A Figura 25 mostra as regiões de absorção e suas respectivas descrições sobre a análise dos óleos brutos por IV.

**Figura 25-** Espectro no Infravermelho das amostras de óleos brutos.



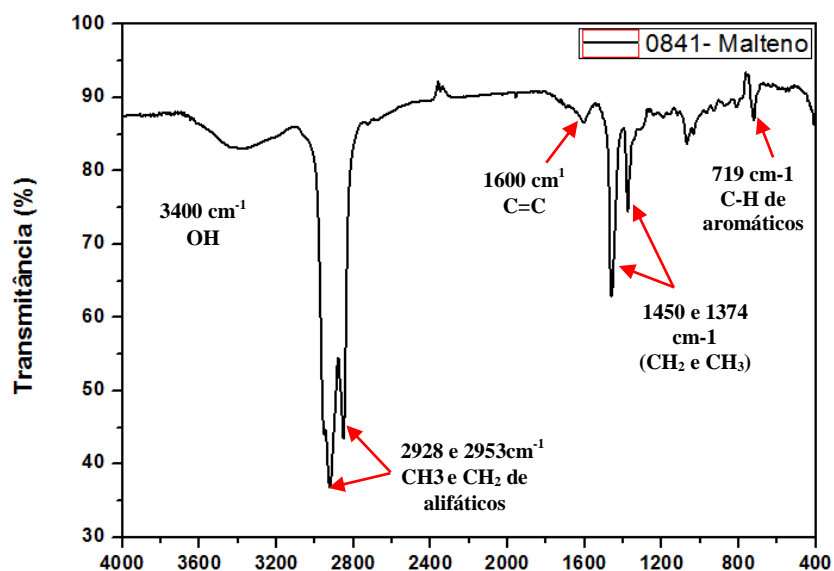
O resultado da espectroscopia no Infravermelho mostra que todas as sete amostras de óleo bruto apresentam um perfil semelhante, com maior intensidade para os estiramentos C-H de alifáticos em 2848 (simétrico) e 2937  $\text{cm}^{-1}$  (assimétrico), vibrações rotacionais de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  em 1455 e 1373  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento  $=\text{C-H}$  fora do plano em 719  $\text{cm}^{-1}$ , mostrando que essas amostras são constituídas em sua maior parte por estruturas químicas de hidrocarbonetos saturados, corroborando os resultados obtidos pelo fracionamento SARA (item 4.7 - Tabela 16). Os resultados de IV apresentados para os óleos estudados, corroboram os apresentados por Santos *et al.* (2015) de quatro amostras de blendas de óleos brutos da Bacia Sergipe-Alagoas, que indicaram principalmente as regiões característica de constituintes de hidrocarbonetos na estrutura majoritária dos óleos.

#### 4.9.2 Infravermelho das Frações (Saturados, Aromáticos e resinas) e Malteno obtidas da macrocoluna.

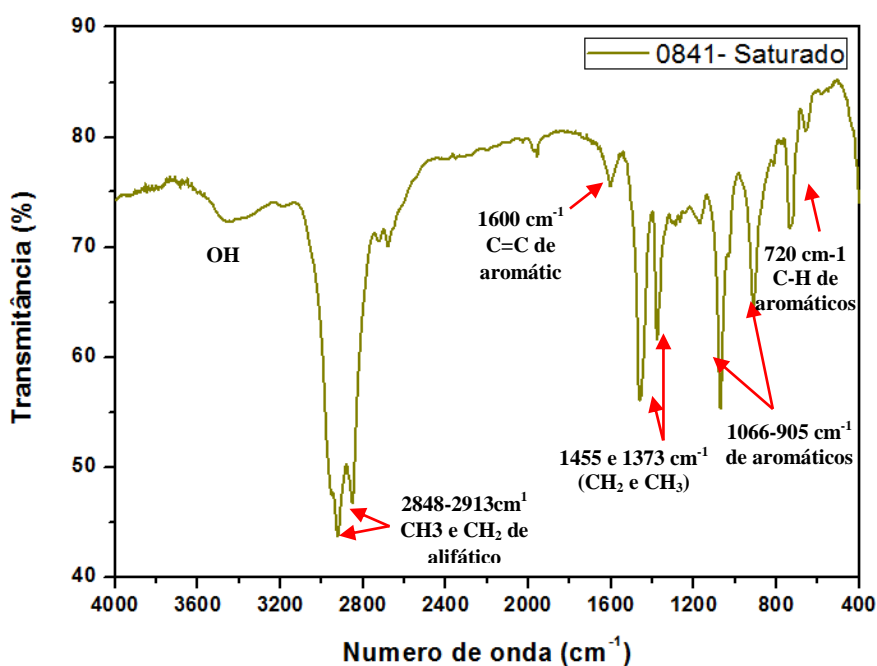
As Figuras 26, 27, 28 e 29 mostraram as regiões de absorção e suas respectivas descrições sobre a análise das frações de óleo bruto por IV. Todas

as amostras apresentaram espectros semelhantes nas suas respectivas frações, sendo assim optou-se pela amostra AM-841.

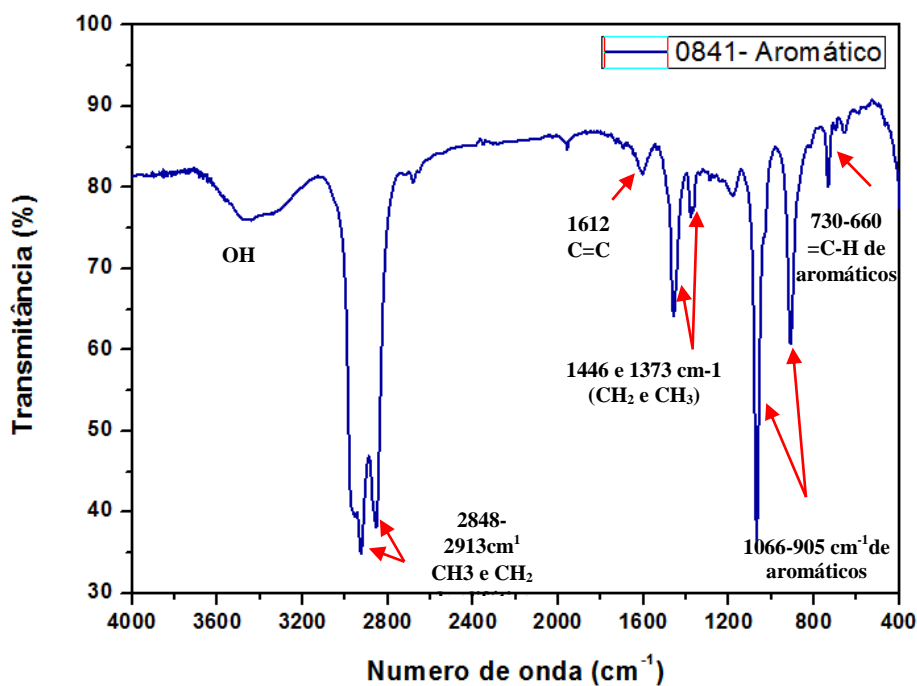
**Figura 26-** Espectro no infravermelho do Malteno da amostra AM-0841.



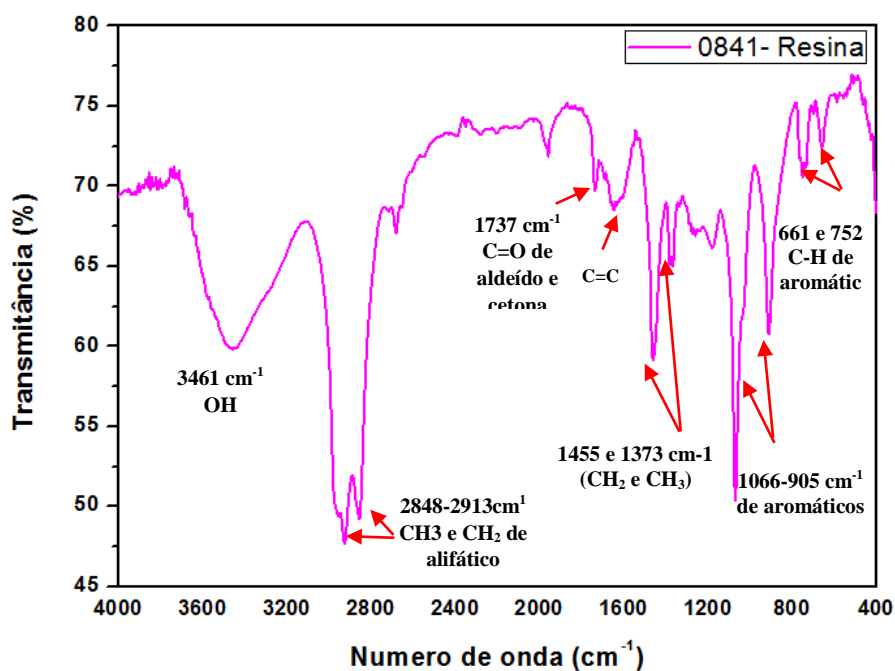
**Figura 27-** Espectro no infravermelho para a fração saturada obtida através do fracionamento em macrocoluna.



**Figura 28-** Espectro no infravermelho para a fração aromática obtida através do fracionamento em macrocoluna



**Figura 29-** Espectro no infravermelho da fração Resinóica obtida através do fracionamento em macrocoluna.



Os espectros IV mostraram que as frações apresentaram diferenças entre os grupos químicos. Estiramentos em 2840 e 2930  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a C-H de alifáticos e região de absorção de 1450 e 1370  $\text{cm}^{-1}$  vibrações de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  presentes em todas as frações, porém as bandas foram mais suprimidas nas frações de aromáticos e resinas. A alta presença de compostos alifáticos nas frações de aromáticos e resinas indica a presença de grupos alquil substituídos nos anéis aromáticos.

Em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  (banda suprimida) vibrações de alongamento de aromáticos C=C e absorção na faixa de 600-700  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas à deformação =C-H fora do plano, referente a anel aromático substituído. Pode-se também observar bandas intensas e bem definidas em 1066-905  $\text{cm}^{-1}$  que apareceram nas três frações referentes a compostos poliaromáticos com menor intensidade na fração saturada. Indicando que através do método de fracionamento SARA ainda há uma pequena contaminação de compostos aromáticos.

Nas frações das resinas uma característica importante que pode ser observada é a presença de C=O (1737 $\text{cm}^{-1}$ ). Esta banda é uma indicação de compostos com heteroátomos possivelmente ácidos naftênicos, aldeídos, cetonas nos óleos em estudo. A absorção na região de 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  está associada a umidade e ligação O-H mostrando um maior teor de compostos hidroxilados nas frações resinóicas e as bandas em 1264-1177 $\text{cm}^{-1}$  denotou a presença compostos aromáticos de enxofre.

Isla-Flores *et al.* (2005) realizaram a identificação de grupos químicos nas frações do óleo brutos por FT-IR com espectros semelhantes aos obtidos neste trabalho [8].

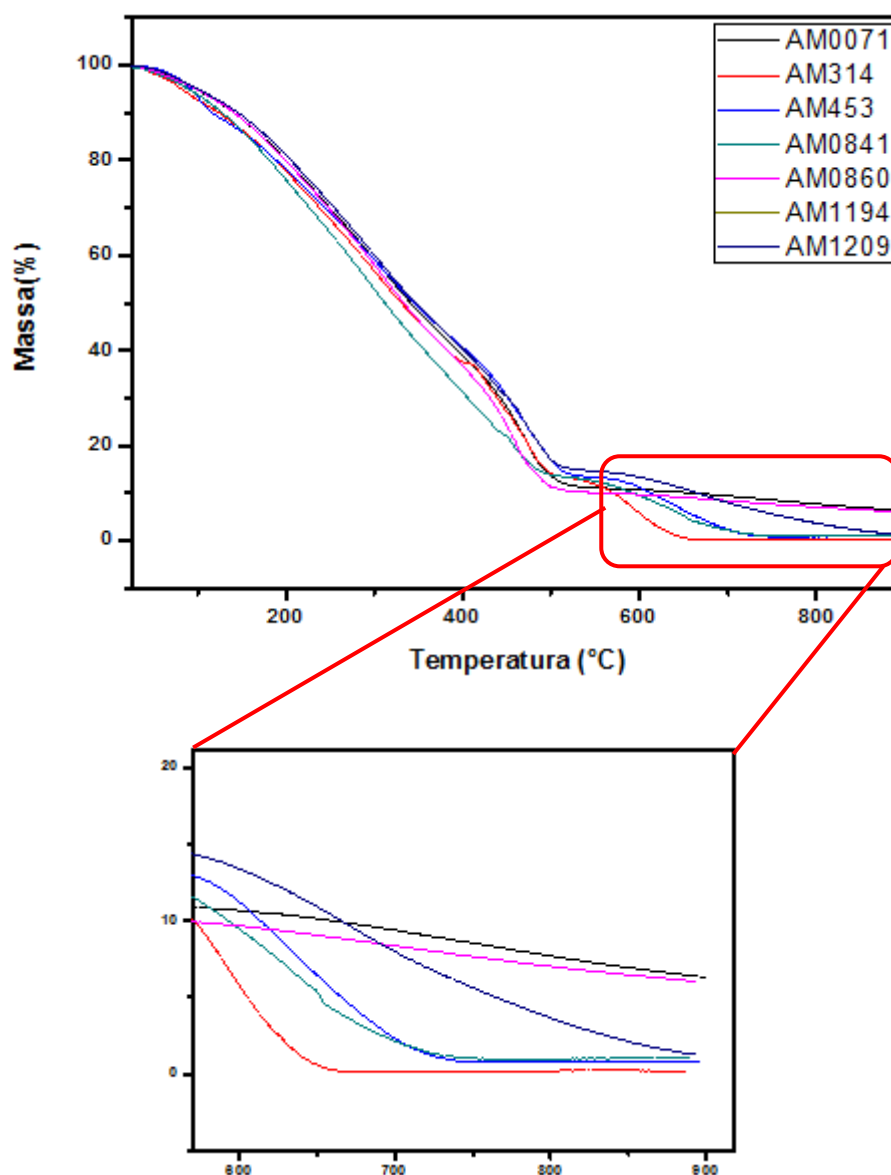
#### 4.10 Termogravimetria

As análises termogravimétricas dos sete óleos brutos em função da perda de massa das amostras estão apresentadas na Figura 30. A faixa que compreende da temperatura inicial até 400 °C é a região referente à destilação de HC, intervalo responsável pela evaporação de compostos voláteis e umidade das amostras. A segunda faixa de 400-600 °C é referente ao processo de craqueamento térmico e produção de HC. Estes resultados corroboram os



descritos por de Kok e Gul (2013) no estudo das características térmicas e cinética de óleos brutos e frações de SARA em óleos turcos [46].

**Figura 30-** Análises termogravimétricas dos óleos brutos e ampliação na região entre 600 °C e 900 °C.



Na análise termogravimétrica foi possível quantificar a perda de massa do material liberado no craqueamento e na formação do coque. Inicialmente, em 25-100°C todas as amostras apresentaram pequenas perdas de massas entre 4-6% que pode estar relacionado à evaporação de água e compostos voláteis. De 100 a 600 °C, a curva TG apresentou um decaimento semelhante

para todas as amostras com perdas de massa entre 81-86%. As maiores diferenças entre as amostras estão nas regiões a partir de 600 °C, região em que há formação de coque e resíduos inorgânicos. O teor de coque de cada amostra está apresentado na Tabela 21.

**Tabela 21-** Porcentagens da formação de coque das amostras de óleos brutos

<b>Amostras</b>	<b>Teor de coque (%)</b>
<b>AM-1209</b>	1,26
<b>AM-0453</b>	0,86
<b>AM-0071</b>	6,37
<b>AM-0314</b>	0,24
<b>AM-1194</b>	1,30
<b>AM-0860</b>	6,05
<b>AM-0841</b>	1,05

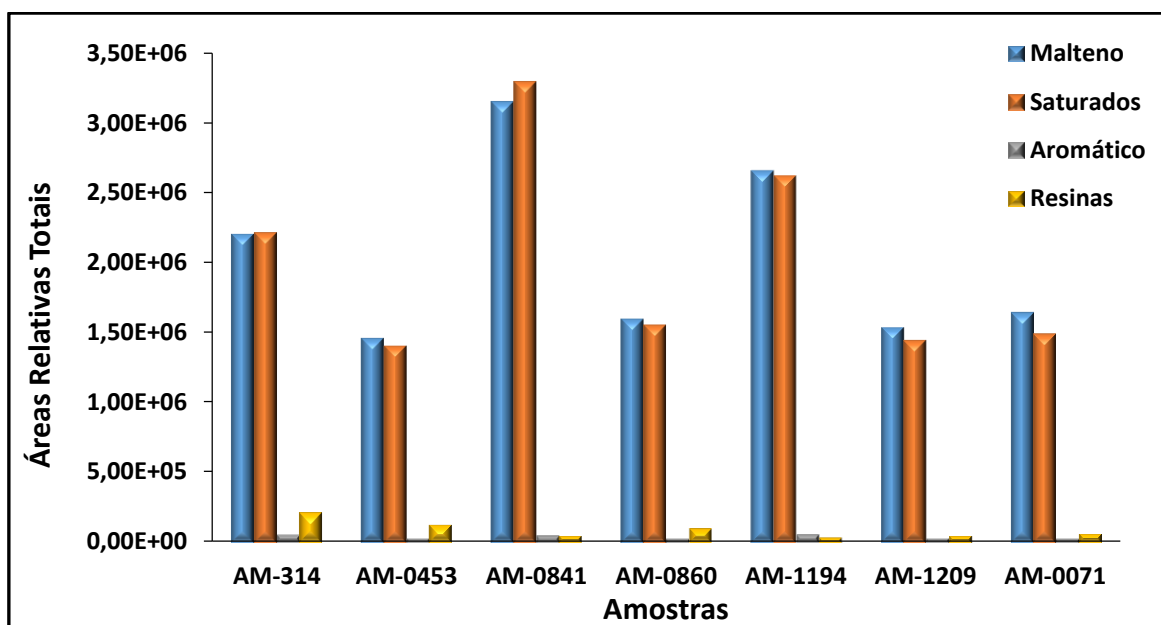
Óleos que apresentam maior quantidade de coque possuem grande possibilidade de serem mais evoluídos termicamente em função de suas estruturas formadas por macromoléculas policondensadas, que apresentam menor quantidade de cadeias lábeis (liberadas por TG), como é o caso dos óleos AM-0071 e AM-0860, os quais apresentaram os maiores teores de coque (6%) entre os demais. Isto significa que seus asfaltenos apresentaram uma estrutura com maior massa molecular. Os óleos AM-0453 e AM-0841 apresentaram um teor de coque mais próximos, indicando que as características de seus asfaltenos são mais parecidas quimicamente, bem como os óleos AM-1209 e AM-1194. A amostra AM-0314 apresentou o menor teor de coque (0,24%), indicando que seus asfaltenos apresentaram maiores quantidades de compostos lábeis, ou seja, mais suscetíveis à degradação térmica.

#### 4.11 Cromatografia Gasosa / Ionização por Chama (GC-FID)

##### 4.11.1 Análise do fracionamento SARA realizado em macrocoluna.

A partir da análise do cromatograma de cada malteno e suas frações foi realizada a integração das áreas totais com base nos picos resolvidos apresentados na Figura 31.

**Figura 31-** Áreas relativas totais do malteno e suas frações SARA referentes à macrocoluna.

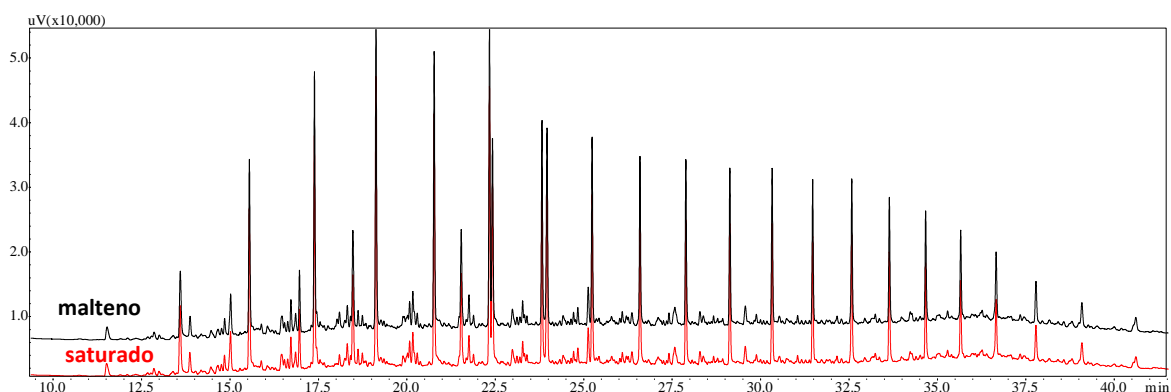


A análise da Figura 31 indicou que as áreas relativas dos maltenos e saturados foram semelhantes, exceto para a amostra AM-0841 que apresentou uma área levemente maior. Uma vez que o malteno contém todas as frações (Saturados, Aromáticos e Resinas) seria esperado que apresentasse uma área superior aos da fração saturados. Visto que no fracionamento SARA, foi realizado uma separação efetiva dos saturados a partir do malteno, recuperando entre 39-45% em massa dessas frações de acordo com a Tabela 16 (pág. 51).

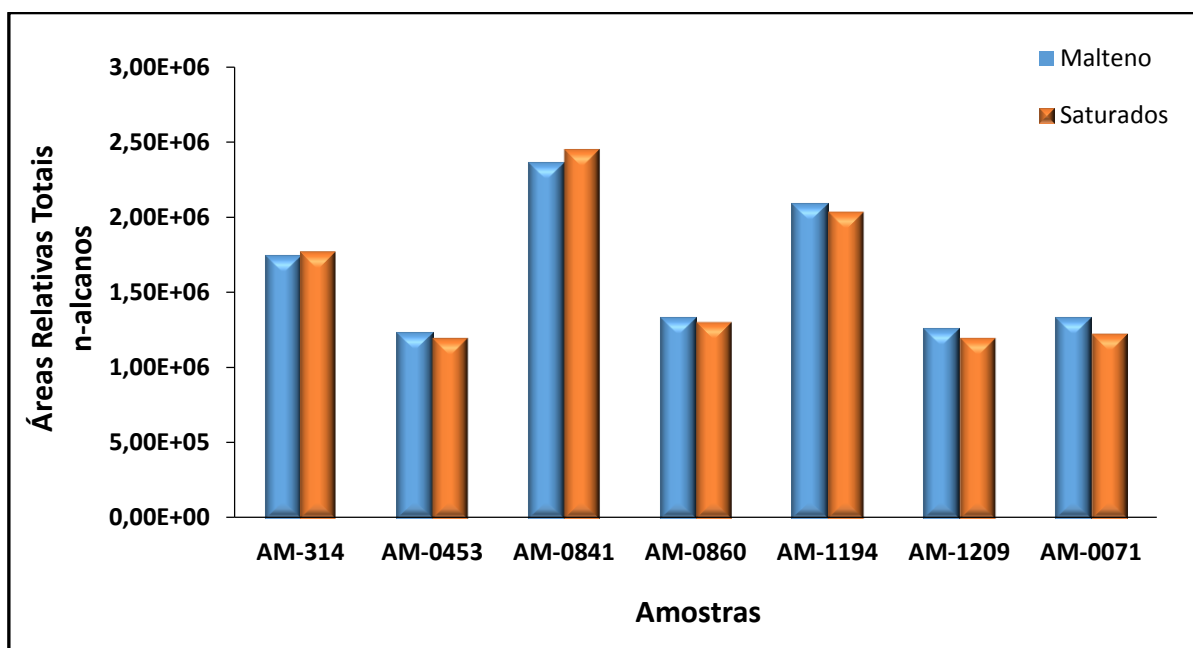
Na análise da fração saturada por GC/FID pode-se identificar um perfil de compostos saturados similar a fração de malteno, como é observado para a

amostra AM-0071(Figura 32), porém seria esperado encontrar uma área relativa total da fração de saturados que fosse a metade da área do malteno, no entanto a fração de saturados apresentou áreas equivalentes aos respectivos maltenos, tanto para área total (TICC) como também para as áreas com base na integração de n-alcenos conforme a Figura 33.

**Figura 32-** Cromatogramas da corrente total de íons (TICC) do malteno e da fração saturada da amostra AM-0071 obtidas através da macrocoluna.

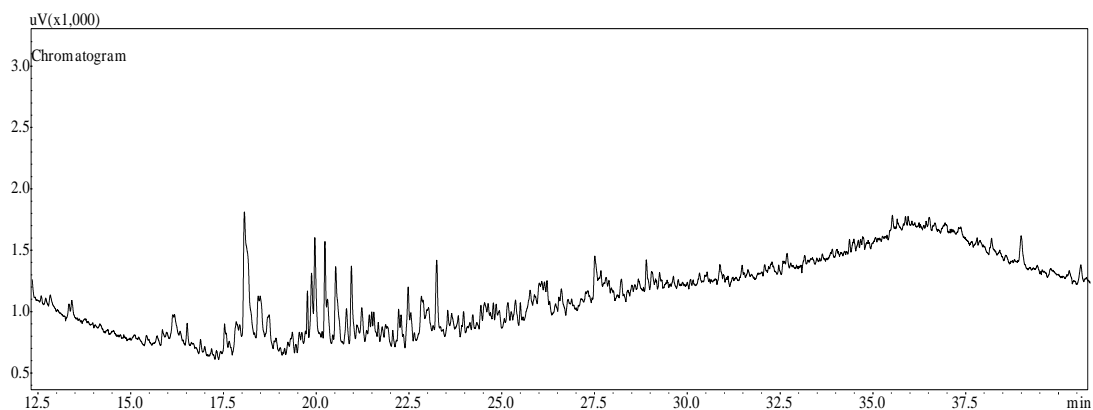


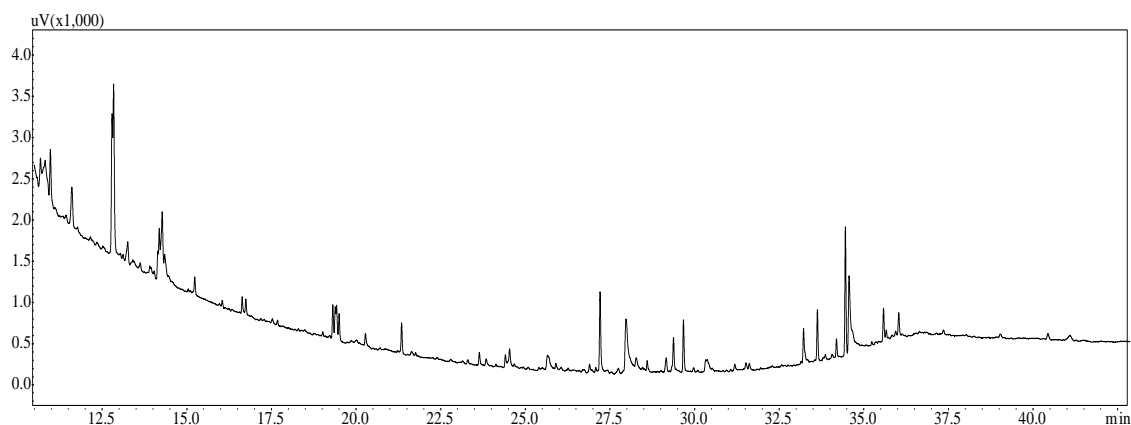
**Figura 33-** Correlação das áreas totais de n-alcenos dos maltenos e saturados obtidos a partir do fracionamento em macrocoluna.



A interpretação dos resultados com base nas áreas relativas dos picos resolvidos, tanto do malteno quanto da fração saturados, indicou que a análise por GC/MS e GC/FID para o método SARA é inapropriada, pois sabendo que a amostra de saturados passou por um fracionamento através da cromatografia em coluna aberta (CCA), e foi isolada a partir do malteno, esperava-se obter uma área relativa total menor quando analisada no GC/MS e GC-FID. Portanto, quando a amostra de malteno, a qual contém todas as frações é analisada, a própria técnica discrimina os compostos que fazem parte das frações do petróleo como a fração de aromáticos e resinas. Fato este que pode ser comprovado pelo próprio método SARA, no qual as frações de aromáticos e resinas apresentaram um percentual em massa entre 14-19%, porém quando estas frações foram analisadas isoladamente pelo GC-FID não apresentam áreas relativas ao percentual isolado (Figuras 34 e 35).

**Figura 34-** Cromatograma da fração aromática da amostra AM-0314.



**Figura 35-** Cromatograma da fração resinóica da amostra AM-0860.

Ao comparar os percentuais gravimétricos obtidos a partir do fracionamento SARA e os percentuais das áreas relativas a partir das análises no GC-FID (Tabela 22), observou-se que os percentuais não se equivalem, mostrando que a técnica utilizada não é apropriada para analisar as frações SARA de compostos aromáticos e resinóicos tanto por GC-FID como por GC/MS.

**Tabela 22** - Comparação entre os percentuais gravimétricos a partir do fracionamento SARA em macrocoluna e os percentuais das áreas relativas em relação ao malteno a partir da análise em GC-FID.

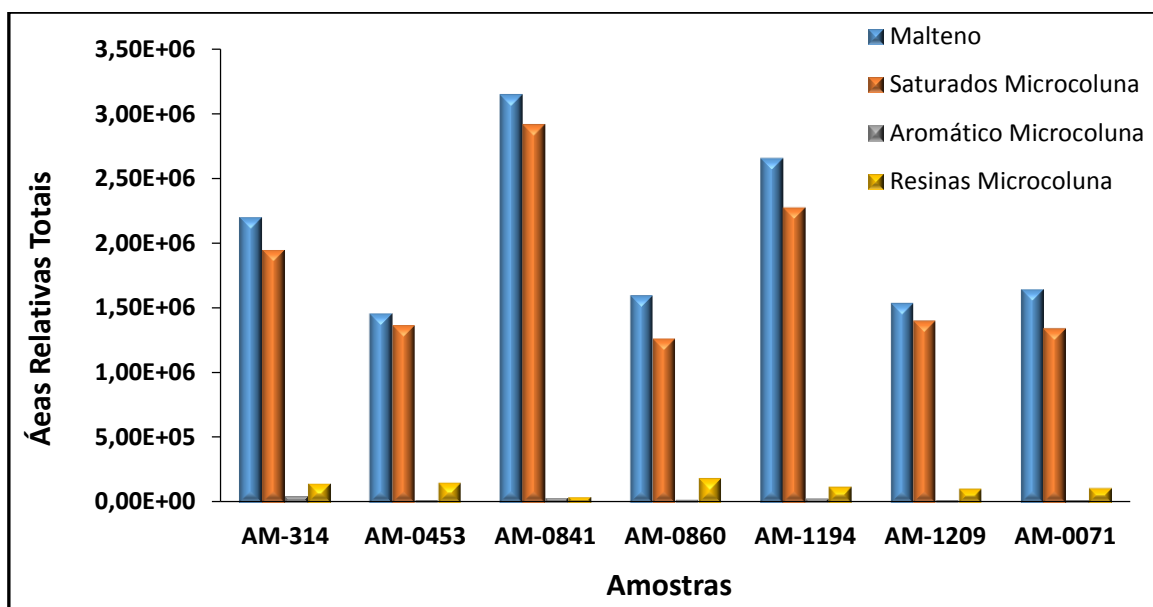
Amostras	Aromáticos		Resinas	
	SARA (%)	(%) GC/FID*	SARA (%)	(%) GC/FID*
AM-0453	15,24	1,83	15,55	8,51
AM-0841	17,27	1,39	14,54	1,51
AM-0860	17,23	1,33	14,40	6,20
AM-1194	18,12	1,85	14,15	1,39
AM-1209	17,55	1,70	16,37	3,14
AM-0071	19,17	1,41	16,00	3,68

\*Percentual de área relativa dos picos resolvidos referente ao malteno do óleo bruto

#### 4.11.2 Análise do fracionamento SARA realizado em microcoluna

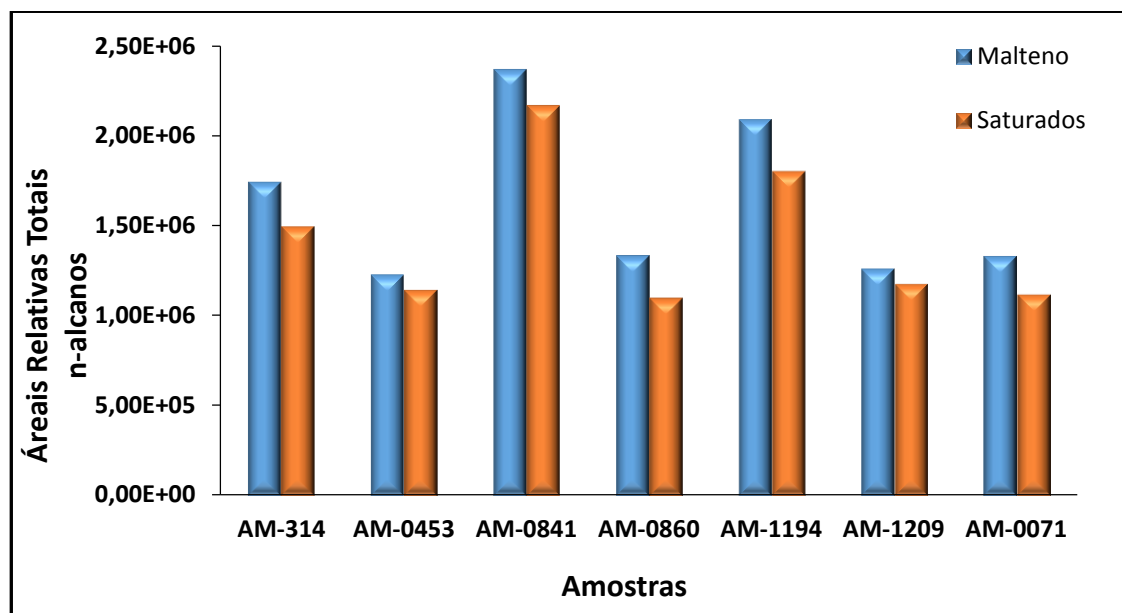
A Figura 36 exibe as áreas relativas totais do malteno e das frações dos saturados, aromáticos e resinas obtidas pelo método de fracionamento em microcoluna (Tabela 19, Exp 4).

**Figura 36-** Áreas totais do malteno e suas frações (Saturados, Aromáticos e Resinas) referentes à microcoluna.



Assim como a macrocoluna as frações de saturados apresentaram áreas levemente menor que o malteno, tanto para integração total (Figura 36) quanto para integração com base nos n-alcanos (Figura 37).

**Figura 37-** Áreas totais de n-alcenos dos maltenos e saturados obtidos a partir do fracionamento em microcoluna.



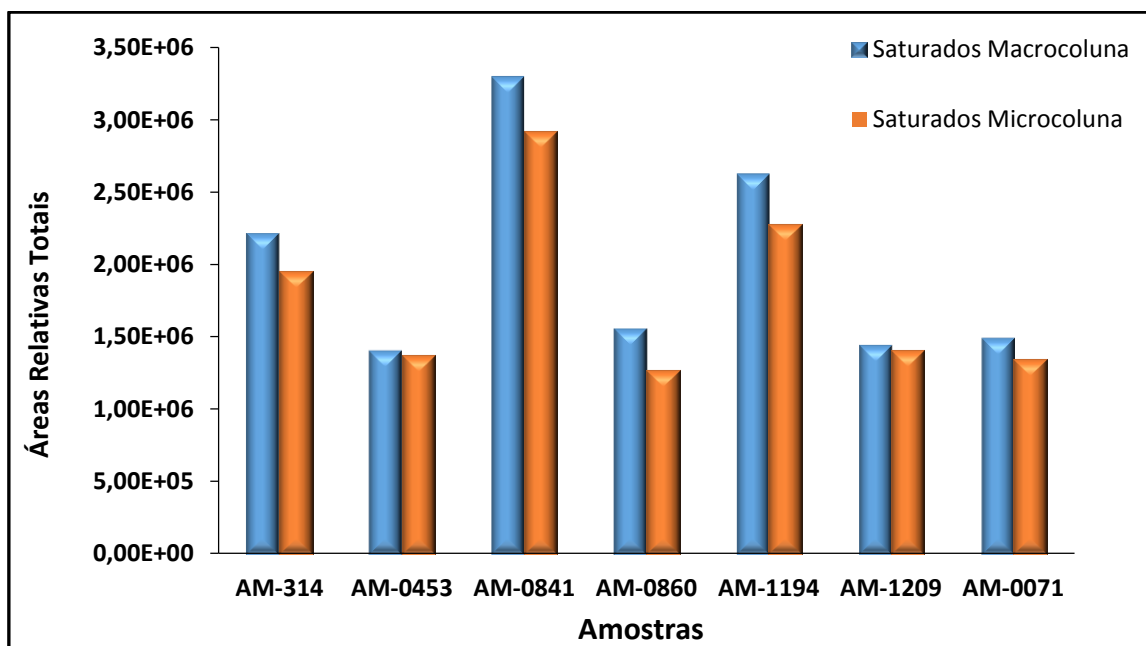
#### 4.11.3 Comparação entre a macro e microcoluna

O método padrão da ASTM-2007/11 para a separação das frações SARA do petróleo possui desvantagens como maior tempo de preparo da amostra e uso de grandes quantidades de solvente (~160 mL) e adsorvente, geralmente sílica ou alumina (10 g) e longo tempo de análise (~ 4h). Ao realizar a miniaturização da macrocoluna visando um processo rápido (~40 min) com redução de volume de solvente (8 mL) e adsorvente (0,5 g), pôde-se comparar os resultados obtidos por GC-FID.

As figuras 38, 40 e 42 apresentam as áreas relativas totais de picos resolvidos entre as frações de saturados, aromáticos e resinas da macrocoluna (Tabela 15, Exp. 5) e microcoluna (Tabela 19, Exp. 4).

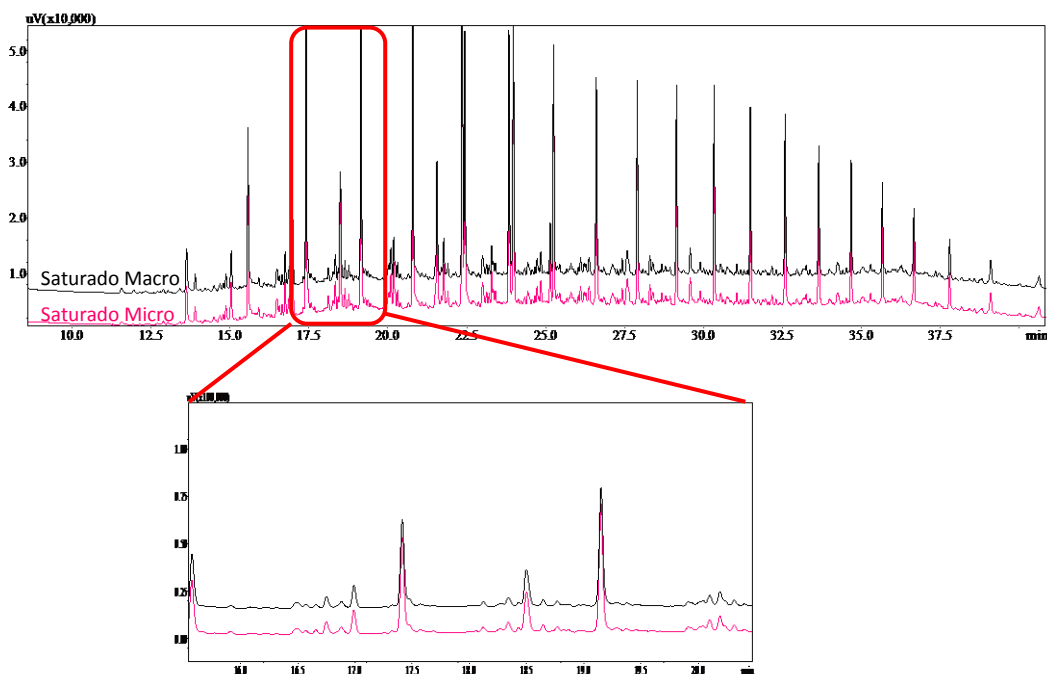


**Figura 38-** Áreas relativas das frações de saturados da macro e microcoluna.



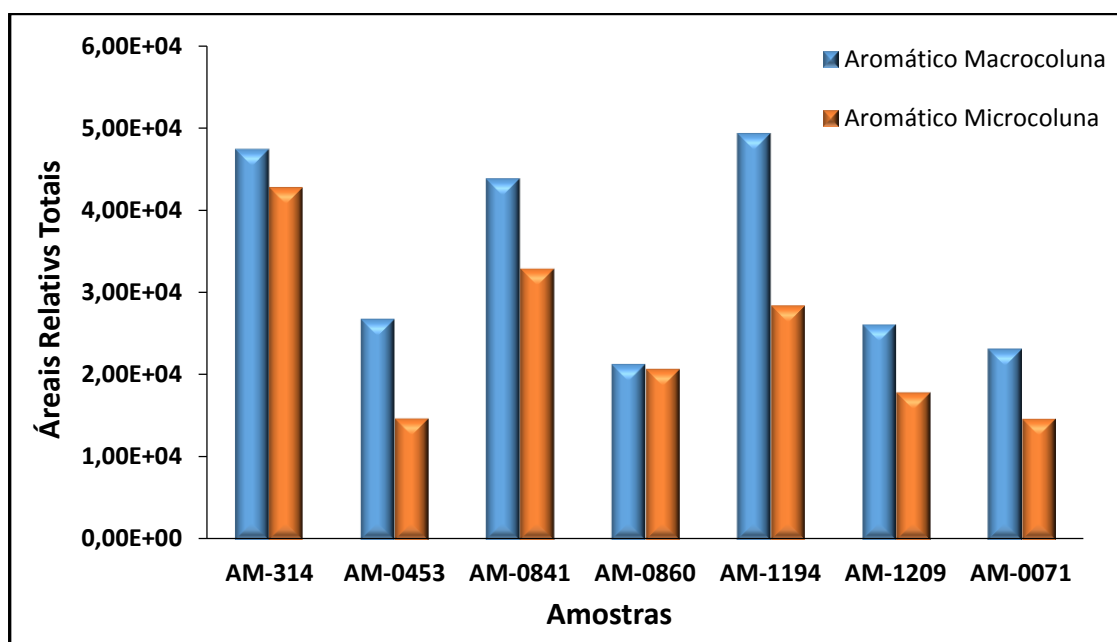
A Figura 38 mostra que as frações de saturados da macroluna apresentam áreas relativas próximas ou levemente maiores que aos separados pela microcoluna, indicando que os métodos apresentaram áreas semelhantes, como também observados pelo perfil cromatográfico destas frações (Figura 39).

**Figura 39-** Cromatograma da fração saturada da macro e microcoluna para amostra AM-0314.

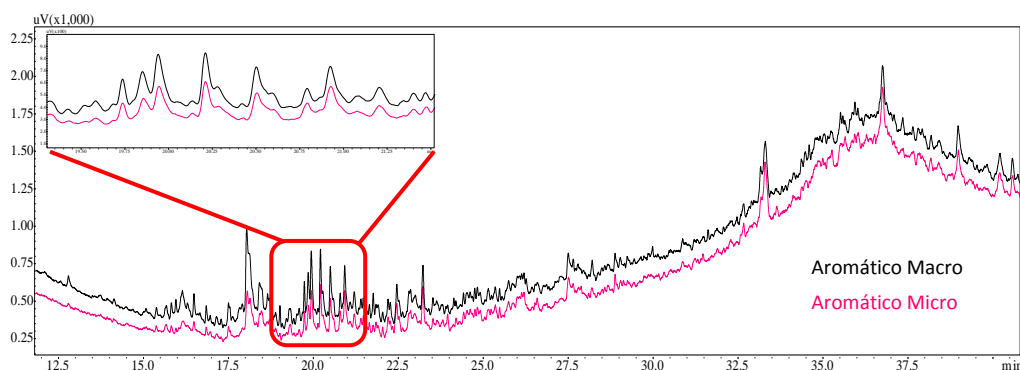


A Figura 40 mostra áreas relativas totais das frações aromáticas da microcoluna inferiores aos da macrocoluna para todas as amostras. Tendo em vista que as massas e volumes utilizadas no fracionamento SARA (macro e micro) foram proporcionais, logo as frações deveriam ter as mesmas concentrações e áreas equivalentes. Tal fato pode estar relacionado ao método de concentração das amostras após o fracionamento SARA, já que é a única diferença entre os métodos. Para tal, foi realizado um experimento em que a mesma quantidade de amostra foi concentrada em um evaporador rotatório e outra sob fluxo de nitrogênio. Em seguida foram analisadas por GC-FID, e foi observado diferenças nas áreas relativas, ou seja, para a fração de aromáticos o método de concentração das amostras influenciou nos resultados. O perfil das frações aromáticas da macro e microcoluna podem ser observados na Figura 41.

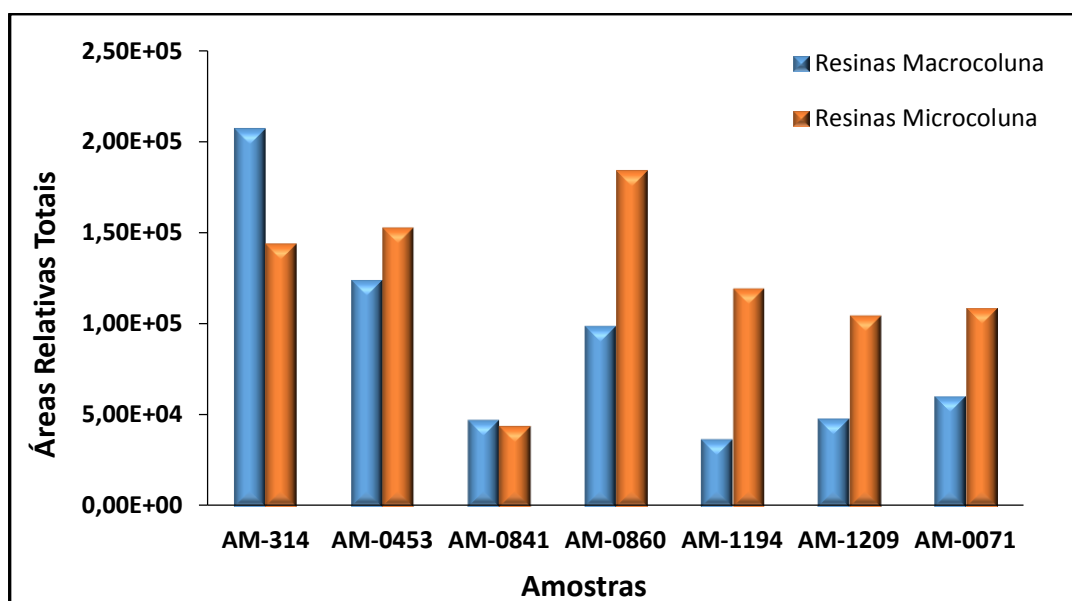
**Figura 40-** Áreas relativas totais das frações de aromáticos da macro e microcoluna.



**Figura 41-** Cromatograma da fração saturada da macro e microcoluna para a amostra AM-0314.



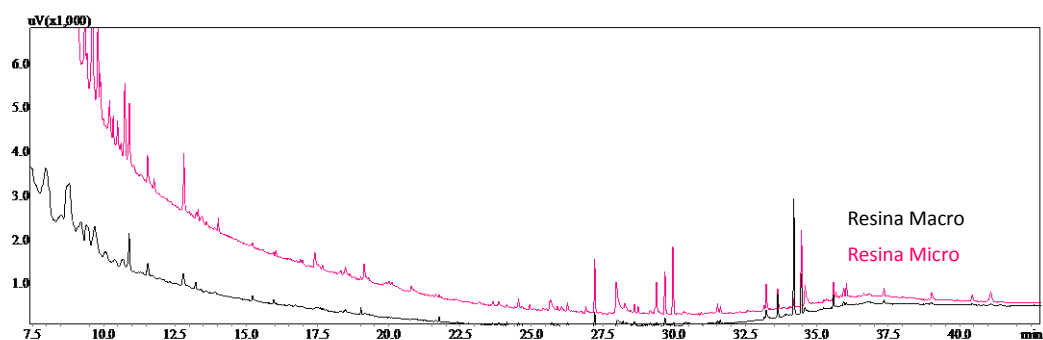
**Figura 42-** Resultados das áreas relativas das frações resinóicas da macro e microcoluna.



Ao comparar as áreas relativas das frações resinóicas da macro e microcoluna, observa-se na Figura 42 que todas as frações obtidas pelo processo de miniaturização apresentaram áreas maiores que a do método convencional, exceto as amostras AM-0314 e AM-0841. Este resultado mostrou que na microcoluna foram eluídos mais compostos resinóicos devido a uma menor interação com o adsorvente, o que foi comprovado na gravimetria

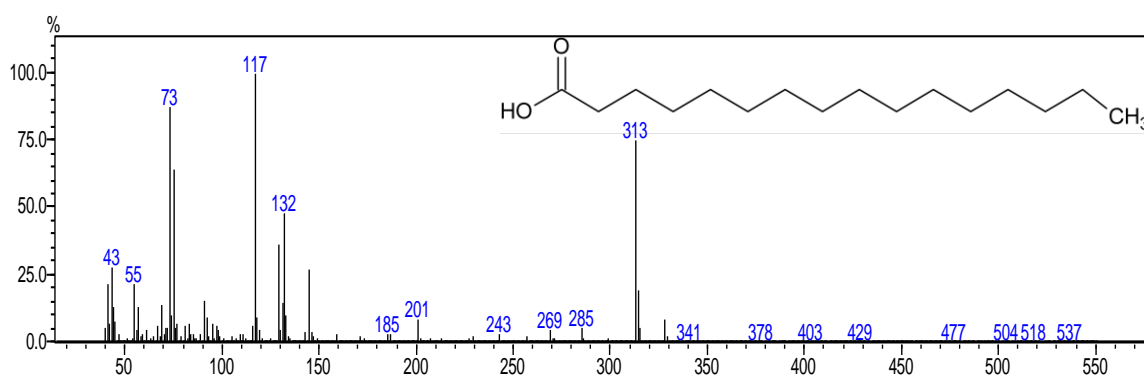
(Figura 22), e podem ser observados no perfil cromatográfico das resinas para a macro e microcoluna (Figura 43).

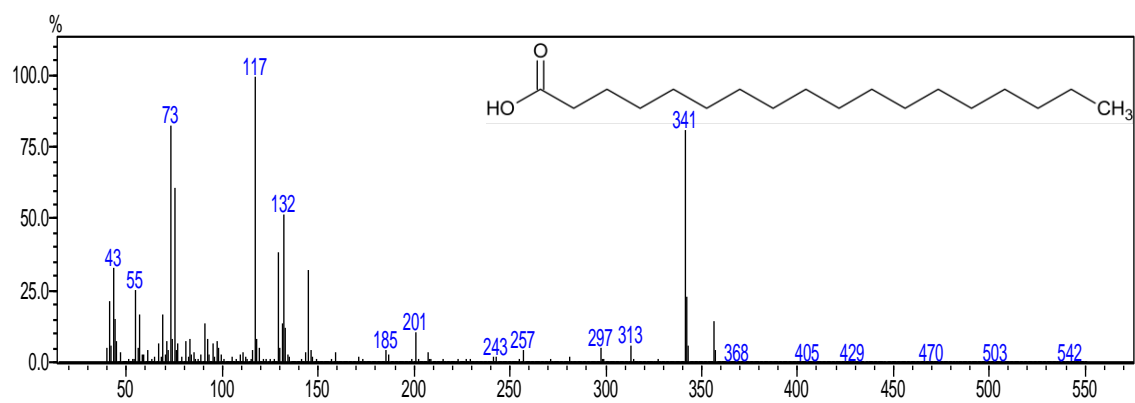
**Figura 43-** Cromatograma da fração resinóica da macro e microcoluna para a amostra AM-1194.



Além de analisar as frações resinóicas derivatizadas por GC-FID, as mesmas também foram analisadas no espectrômetro de massas, em que observado, após a identificação de alguns compostos, séries homólogas de ácidos (ver Figuras 44 e 45), corroborando as análises de IV nas quais esta fração apresentou bandas de grupos funcionais OH e C=O.

**Figura 44-** Espectro de massas do ácido hexadecanóico da amostra AM-0453



**Figura 45-** Espectro de massas do ácido octadecanóico da amostra AM-0453.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho demonstraram que a metodologia de classificação SARA convencional foi otimizada e que a proposta de miniaturização pode vir a substituí-la, atendendo os princípios e critérios da Química Verde, reduzindo de maneira significativa o volume de solventes e adsorventes utilizados, como também mantendo a confiabilidade do método.

A técnica de GC/MS operando em modo de monitoramento íon seletivo contribuiu na confirmação da eficiência da separação das frações de saturados e aromáticos. O estudo das frações pelo GC-FID e GC/MS mostrou que as áreas relativas das frações e os rendimentos gravimétricos SARA não se equivalem, indicando que a técnica é inapropriada para a elucidação das frações de aromáticos e resinas.

A partir da análise dos óleos brutos pelo GC-FID foi possível fazer uma avaliação do ambiente deposicional, indicando características de óleos lacustre ( $CPI > 1$ ) em ambiente redutor com razão  $Pr/Ft$  entre 0,6 e 0,7 indicando que tais ambientes podem ser favoráveis a processos redutivos envolvendo a produção de n-alcenos a partir de ácidos graxos.

Através do estudo reológico pôde-se determinar a viscosidade e correlaciona-la com as propriedades físico-químicas dos óleos brutos. Destacando a amostra AM-0453 em relação às demais amostras por apresentar a maior viscosidade, densidade e detecção de maiores concentrações de elementos como Cl, Ca e K, o que pode estar associado à presença de emulsão nesta amostra.

## 6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Avaliar o uso de cromatografia a gás bidimensional abrangente para a classificação SARA de óleos brutos.

## 7 REFERÊNCIAS

1. Cho, Y.; Ahmed, A.; Islam, A.; Kim, S. Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques and data interpretation methods for petroleomics. *Mass Petroleomics Reviews*, Vol. 34, 248-263, 2014.
2. Cruz, G. F.; Marsaioli, A. J. Processos Naturais de Biodegradação do Petróleo em Reservatórios. *Química Nova*, Vol. 35, No. 8, 1628-1634, 2012.
3. Morigaki, M. K.; Chimin, R. Q. F.; Sad, C. M. S.; Filgueiras, P. R.; Castro, E. V. R. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para a extração de sais em petróleo. *Química Nova*, Vol. 33, No. 3, 607-612, 2010.
4. Speight J. G. *Handbook of petroleum: Product analysis*. 4 ed. New Jersey: Wiley- Interscience, 461 p., 2002.
5. Kharrat, A. M.; Zacharia, J.; Cherian, V. J.; Annyatonwu, A.. Issues with Comparing SARA Methodologies. *Energy & Fuels*, v. 21, p.3618-3621, 2007.
6. Azevedo, D. de A.; Silva, T. F.; Silva, D, Avaliação geoquímica de ocluídos em estruturas asfálticas. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.
7. Ahmad, M. L.; Zhang, N.; Jobson, M. Molecular components-based representation of petroleum fractions. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, p. 410-420, 2011.
8. Isla-Flores, C. A.; Buenrostro-Gonzalez, E.; Liera-Galeana S. Comparisons between open column chromatography and HPLC SARA fractionations in petroleum. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 2080-2088, 2005.
9. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. 4 ed. USA: CRC Press, 955 p., 2006.
10. Szklo, A. S. *Fundamentos do Refino do Petróleo*. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2005, 1-5 p.
11. Hook, M.; Bardi, U.; Feng, L.; Pang, X. Development of oil formation theories and their importance for peak oil, *Marine and Petroleum Geology*, v 27, p. 1995 - 2004, 2010

12. Lima, V. S. Avaliação da influência da temperaturas de corte sobre as frações asfálticas. 2008. 155 f. Dissertação (Mestrado em ciências)- Programa de pós-graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2008.
13. Hunt, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology. 2 ed. Freeman, W.H. and Co., New York, 1996.
14. Killops, S; Killops, V. Introduction to organic geochemistry. 2 ed. Blackwell Publishing Ltd, United Kingdom, Oxford, 393 p., 1993.
15. Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M. The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history. 2. ed., Cambridge University Press, v.1, 2005.
16. Schut, P. Efeito de ácidos naftênicos na corrosão eletrolítica de aços para dutos de petróleo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.
17. Moraes, J. M. Petróleo em águas profundas: Uma história tecnológica da Petrobrás na exploração e produção *offshore*, Brasília, 2013.
18. <http://blog.planalto.gov.br/o-petroleo-no-brasil/#1988> visitada em 02/06/2015.
19. Petrobras. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/> Visitada em 04/05/2015
20. <https://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/> visitada em 02/06/2015.
21. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2014. Produção de Petróleo e Gás Natural por Campo. Disponível em: <http://www.bdep.gov.br/?id=441>. Acesso em: 27/05/2015.
22. Mohriak, W. U.; Mello, M. R.; Basseneto, M.; Vieira, I. S.; Koutsoukos, E. A. M. Crustal architecture, sedimentation, and petroleum systems in the Sergipe- Alagoas basin, northeastern Brazil, In: M.R. Mello and B.J. Katz, eds., Petroleum system of South Atlantic margins: American Association of Petroleum Geologists Memoir, v. 73, p. 273-300. 2000.
23. Mello, M. R.; Moldowan, J. D.; Dahl, J.; Requejo, A. G. Ello,. Petroleum geochemistry applied to petroleum system investigation. Petroleum System of South Atlantic Margins: AAPG Memoir, v.73, p. 41-52, 2000.



24. Rebouças, L. M. C.; Nogueira, F. A. R.; Sabino, A. R.; Moraes, R. J. R.; Santana, A. E. G. Hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos em óleos do campo pilar, sub-bacia Alagoas: identificação e concentração. *Geochemical Brasiliensis*, v. 22, n.2, p. 91-102, 2008.
25. Agência Petrobrás- Exposição Petrobras em 60 Momentos, 2013 Disponível em: <http://exposicao60anos.agenciapetrobras.com.br/decada-1960-momento-9b.php>. Acessado em: 28/05/2015.
26. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Brasil 13º rodada (Licitações de Petróleo e Gás) Sumário das Bacias Sedimentares, 2015. Acessado em 28/05/15.
27. Thomas, J. E. A. P.; Triggia, A. A.; Correia, C. A.; Verotti, C.; Xavier, J. A. D.; Machado, J. C. V.; Souza, J. E. S.; Paula, J. L.; Rossi, N. C. M.; Pitombo, N. E. S.; Gouvêa, P. C. V. M.; Carvalho, R. S.; Barragan, R. V. *Processamento Primário de Fluidos. Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 1 ed. cap. 9, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
28. Farah, M. A.; Araújo, M. A. S. *Petróleo e seus Derivados*. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Livros Técnicos e Científicos, 2012
29. Li, Maowen; Larter, S. R. Potential bias in the isolation of pyridinic nitrogen fractions from crude oils and rock extracts using acid extraction and liquid chromatography. *Organic Geochemistry*, v. 32, 1025-1030, 2001.
30. Ávila, B. M. F.; Pereira, V. B.; Gomes, A. O.; Azevedo, D. A. Speciation of organic sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: A powerful tool for petroleum refining. *Fuel*, v. 126, 188-193, 2014.
31. Fingas, M.; Fieldhouse, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 333, p. 67-81, 2009.
32. Peters, K. E. ; Moldowan, J. M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.
33. Scholbz-Bottcher, B. M.; Ahlf, S.; Vazquez-Gutiérrez, F.; Rullkotter, J. Natural vs. anthropogenic sources of hydrocarbons as revealed through

- biomarker analysis: A case study in the southern Gulf of Mexico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 61, n. 1, 47-56, 2009.
34. Hegazi, A. H.; Anderson, J. T. Limitations to GC-MS determination of sulfur containing polycyclic aromatic compounds in geochemical, petroleum and environmental investigations. *Energy & Fuels*, v. 21, 3375-3384, 2007.
  35. Heckmann, J. R.; Landau, L. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. *Química Nova*, v. 34. No.8, 1328-1333, 2011.
  36. Quintero, L. C. N. Fracionamento e análises de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. UFRJ, 2009.
  37. Weidemann, L. S. M. Caracterização geoquímica de óleos da bacia sedimentar brasileira. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia. UFRJ, 2006.
  38. Regato, S. B. Caracterização geoquímica de óleos selecionados da bacia Sergipe-Alagoas. 132 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2008.
  39. Ourisson, G.; Albrecht, P.; Rohmer, M. Predictive microbial biochemistry- from molecular fossils to procaryotic membranes. *Elsevier Biomedical*, p.236-239, 1982.
  40. Snyder, L. Adsorption and Partition Chromatography. In: *Chromatography in Petroleum Analysis*, Editado por: Altgelt e Goun. Marcel Dekker Inc. Capítulo 10, p. 215-272, 1979.
  41. Collins, C. H. ; Braga, G. L. Bonato, P. S. Fundamentos de Cromatografia, São Paulo, Editora UNICAMP, 2006.
  42. Minero-Sanchez, P.; Ancheyta, J.; Silva-Oliver, G.; Flores-Valle, S. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. *Fuel*, v. 110, 318-321, 2013.
  43. Vazquez, D.; Mansoori, G. A. Identification and measurement of petroleum precipitates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v. 26, v. 1-4, p. 49-55, 2000.

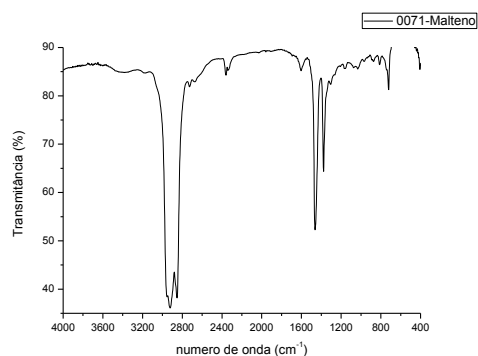
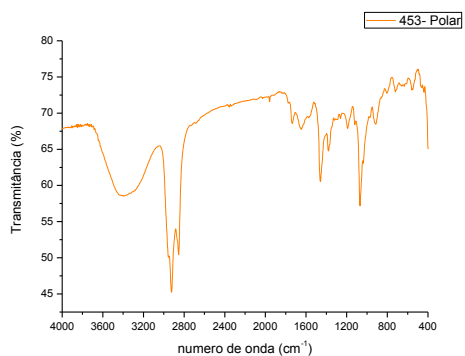
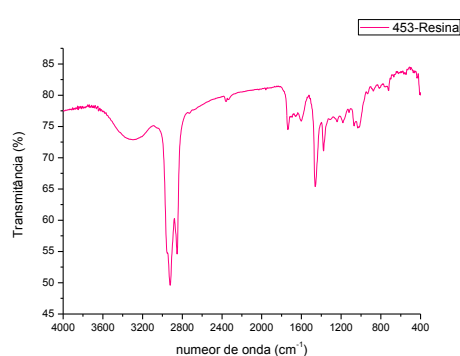
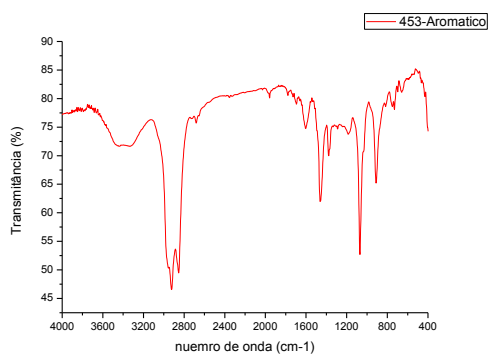
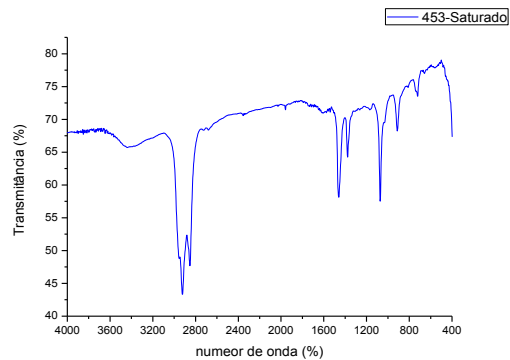
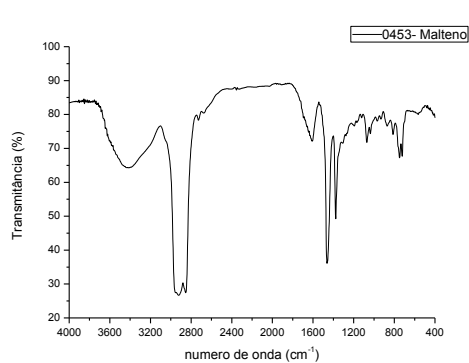
44. Kharrat, A. M.; Zacharia, J.; Cherian, V. J.; Anyatonwu, A. Issues with Comparing SARA Methodologies. *Energy & Fuels*, v. 21, 3618-3621, 2007.
45. Alvarez, E.; Marroquín, G.; Trejo, F.; Centeno, G.; Ancheyta, J.; Díaz, J. A. I. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions. *Fuel*, v. 90, p. 3602-3607, 2011.
46. Kok, M. V.; Gul, K. G. Thermal characteristics and kinetics of crude oils and SARA fractions. *Termochimica Acta*, v. 569, 66-70, 2013.
47. Bastow, T. P.; Aarssen, B. G. K. V.; Lang, D. Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum. *Organic Chemistry*, v. 38, 1235-1250, 2007.
48. Rogers, V. V.; Liber, K.; Mackinnon, M. D. Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water. *Chemosphere*, v. 48, 519-527, 2002.
49. Yang, Z.; Yang, C.; Yang, Z.; Hollebone, B.; Landriault, M.; Brown, C. E.; Oil fingerprinting analysis using commercial solid phase extraction (SPE) cartridge and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) *Anal. Methods*, v. 3, 628-635, 2011.
50. Fan, T.; Buckley, J. S. Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils. *Energy & Fuels*, v. 16, 1571-1575, 2002.
51. Adebisi, F. M.; Thoss, V. Organic and elemental elucidation of asphaltene fraction of Nigerian crude oils, *Fuel*, v. 118, 426-431, 2014.
52. Morisson, R.; Boyd, R. *Química Orgânica*, 2ª edição, 1961.
53. Asken, N.; Kallevik, H.; Johnsen, E. E.; SJOBLÖM, J. Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy. *Energy & Fuels*, v. 16, 1287-1295, 2002.
54. Melo, E. M. Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Processos) -Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico Regional, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2007.
55. Isla-Flores, C. A.; Gonzalez, E. B.; Lira-Galeana, C. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography, *Fuel*, v. 85, 1842-1850, 2006.

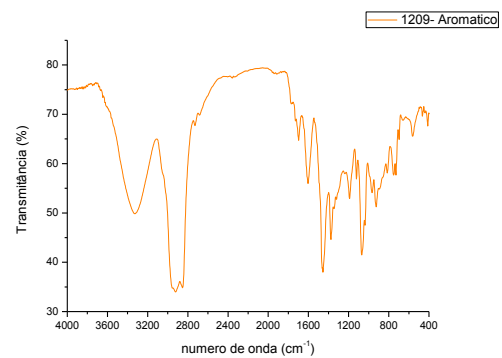
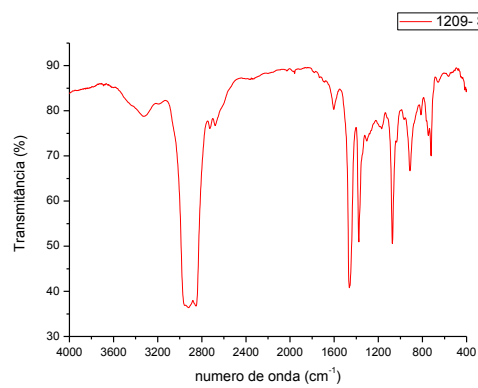
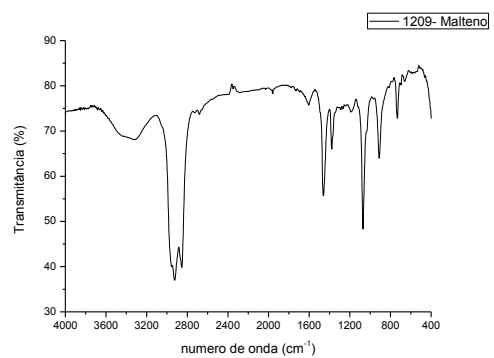
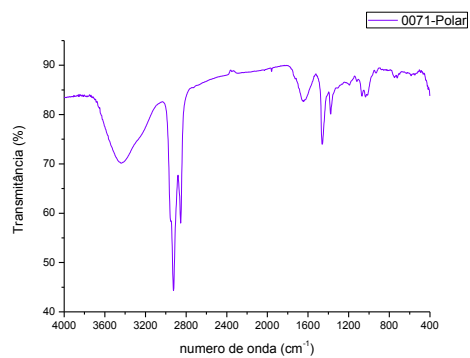
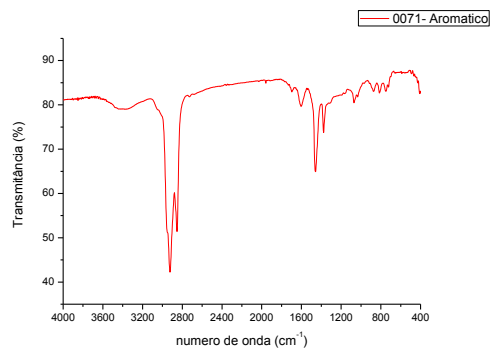
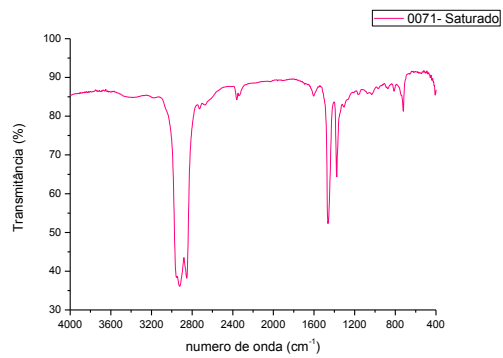
56. Verstraete, J. J.; Schnongs, Ph.; Dulot, H.; Hudebine, D. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*, v. 65, 304 -312, 2010.
57. Gauthier, T.; Danial-Fl.; Guibard, I.; Anne-Agothe, Q. Studies on the evolution of asphatene structure during hydroconversion of petroleum residues. *Catalysis Today*, v. 130, 429-438, 2008.
58. Lima, D. I.; Lima, S. F.; Silva, V. V.; Sant' Ana, A. E. G.; Rebouças L. M. C. Biomarcadores saturados em óleos da bacia Sergipe- Alagoas, Brasil: Distribuição e concentração. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21(1), 099-110, 2007.
59. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de análise instrumental*. ed. 5, Porto Alegre: Bookman, 836 p., 2002.
60. Damas, E. Y. C.; Medina, M. O. C.; Clemente, A. C. N.; Díaz, M. A.; Bravo, L. G.; Ramada, R. M.; Porto, R. M. de O. Validation of an analytical methodology for the quantitative analysis of petroleum hydrocarbons in marine sediment samples. *Química Nova*, v. 32, n. 4, 855-860, 200
61. Ancheyta, J. *Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining*, 1ª edição, 2011.
62. Santos, J. M. Santos, F. M. L.; Araújo, R. G. O.; Lessa, A. C.; Souza, J. P. ; Wisniewski, A. J. Chemical Aspects of Onshore Crude Oils from the Carmópolis Field, Sergipe-Alagoas Basin, Brazil: A Case Study on the Industrial Process for Water–Oil Separation. *Energy & Fuels*, v.29, 1315-1322, 2015.
63. Escobar, M.; Márquez, G.; Azuaje, V.; Da Silva, A.; Tocco, R. Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin, maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela. *Fuel*, v. 97, 186-196, 2012.
64. Djemiat, D. E.; Safri, A.; Benmounah, A.; Safi, B. Rheological behavior of an Algerian crude oil containing Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) as a surfactant: Flow test and study in dynamic mode. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.133, 184–191, 2015.
65. Wang, Y.; Fang, X.; Zhang, T.; Li, Y.; Wu, Y.; He, D.; Wang, Y., Predominance of even carbon -numbered n-alkanes from lacustrine

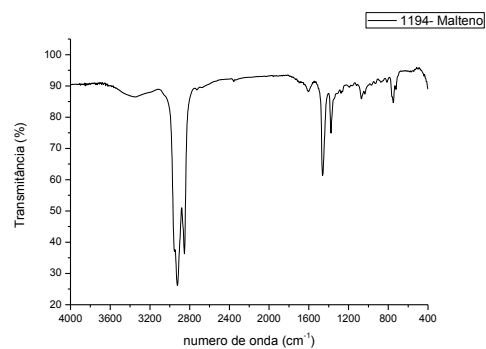
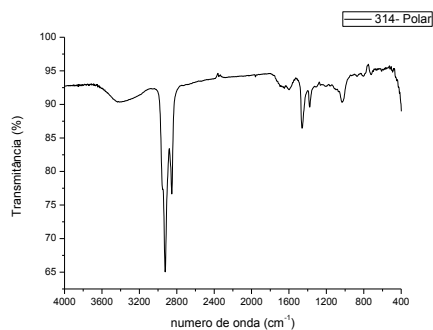
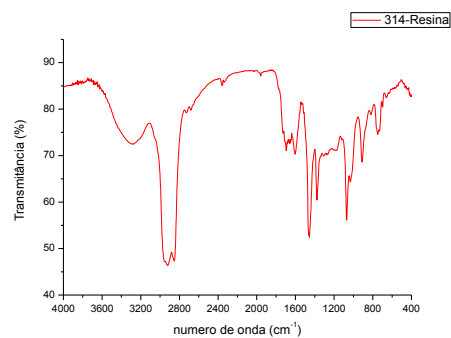
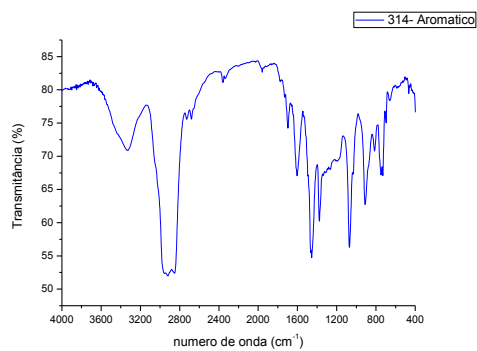
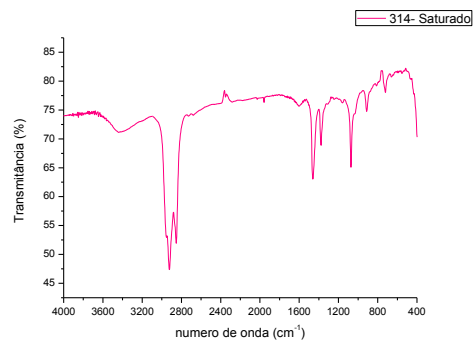
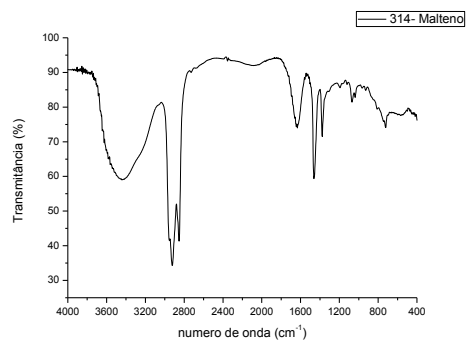
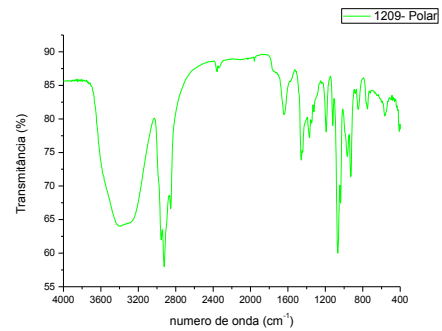
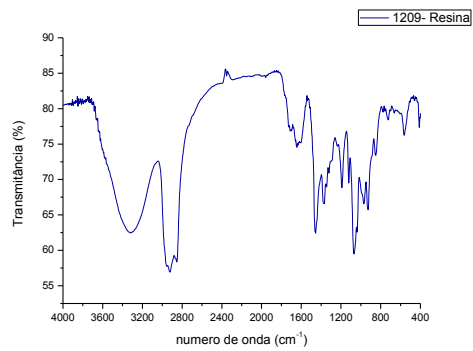
- sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. *Applied Geochemistry*, v.25, 1478-1486, 2010.
66. Molina, D. V.; Uribe, U. N.; Murgich, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with <sup>1</sup>H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils, *Fuel*, v. 89, 185-192, 2010.
  67. Ventura, G. T.; Simoneit, B. R. T.; Nelson, R. K.; Reddy, C. M. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Organic Geochemistry*, v. 45, 48–65, 2012
  68. Dijkmans, T.; Djokic, M. R.; Geem, K. M. V.; Marin, G.B. Comprehensive compositional analysis of sulfur and nitrogen containing compounds in shale oil using GCXGC – FID/SCD/NCD/TOF-MS. *Fuel*, V.140, 398-406, 2015.
  69. Schramm, G. *Reologia e Reometria: Fundamentos teóricos e práticos*. São Paulo: Artliber, 2006.
  70. Glasby, G. P. Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview. *Resource Geology*, v. 56, n. 1, p. 85-98, 2006.
  71. Later, D. W.; Wilson, B. W. Standardization Chemical Class Compounds of Alumina and Silica Adsorbents Used for Separations of Polycyclic Aromatic. *Analytical Chemistry*, 1985, 57, 2979-2984.
  72. Bissada, K. K. A.; Tan, J.; Szymczyk, E.; Darnell, M.; Mei, M. Characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, v. 95, 21-28, 2016.

## 8 APÊNDICE

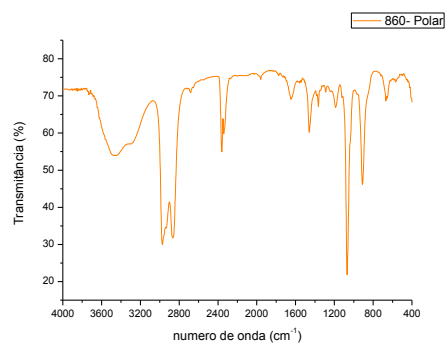
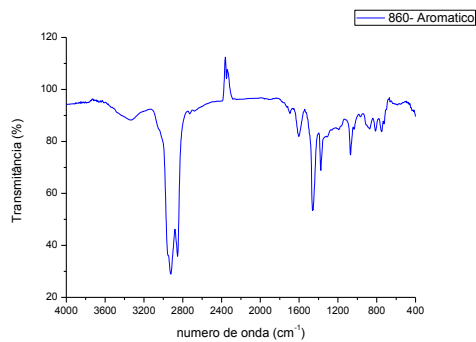
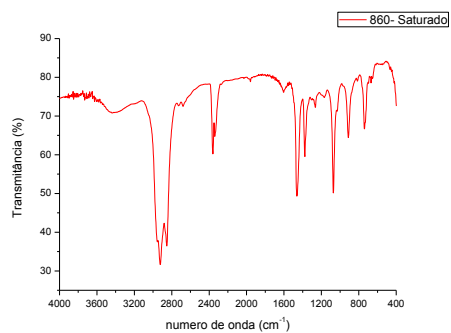
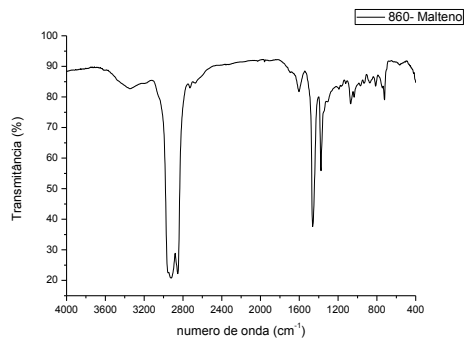
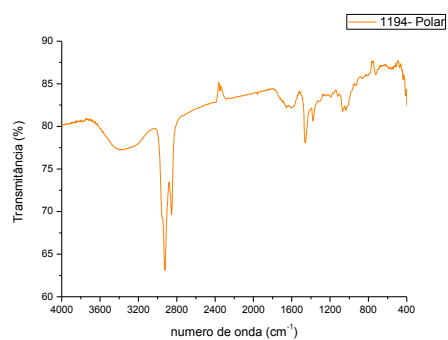
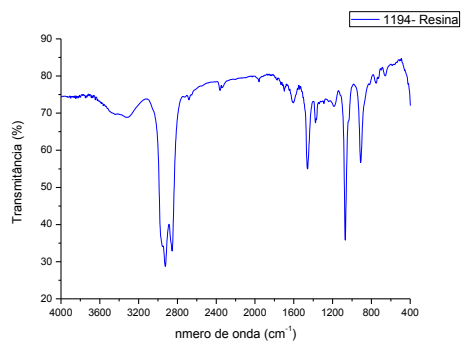
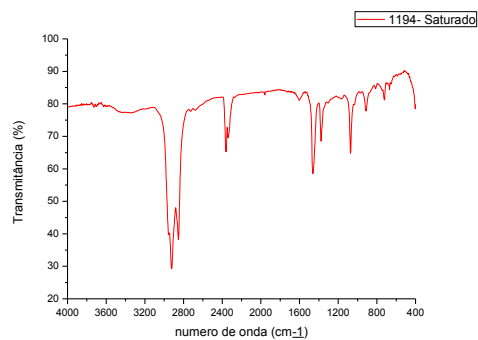
- I. Espectros de infravermelho das frações de óleo bruto realizados conforme os parâmetros descritos no item 3.3.7.





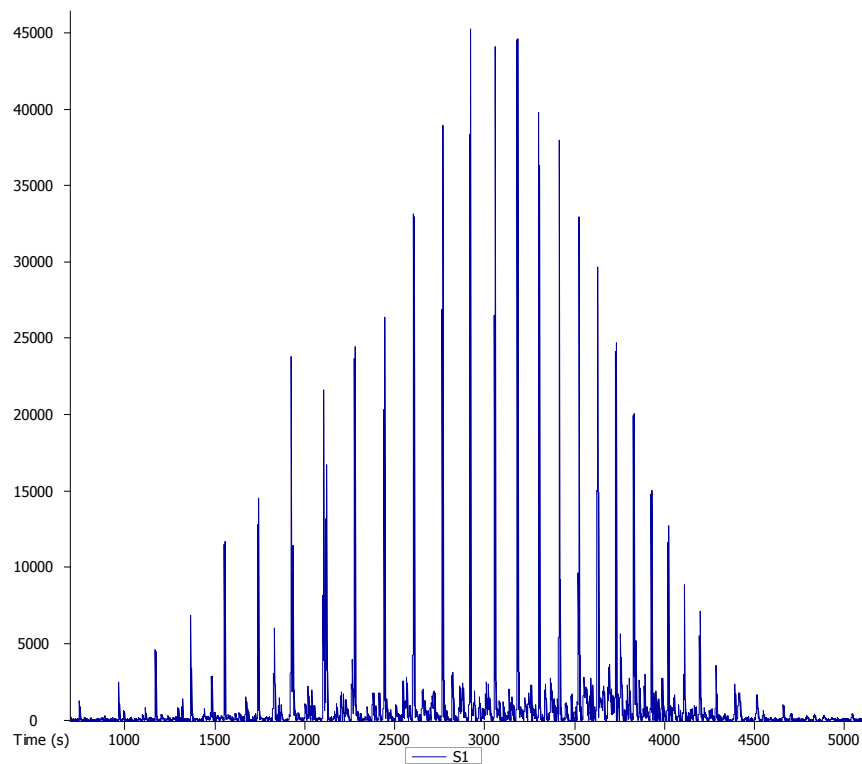




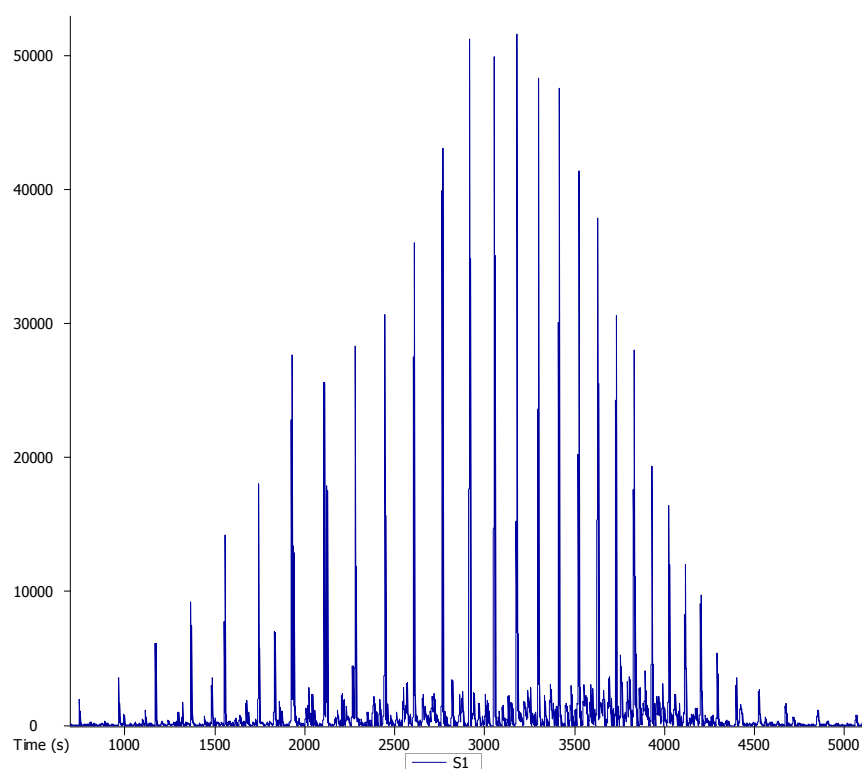


**II. Cromatogramas das amostras de óleos brutos realizados conforme os parâmetros descritos no item 3.3.9.**

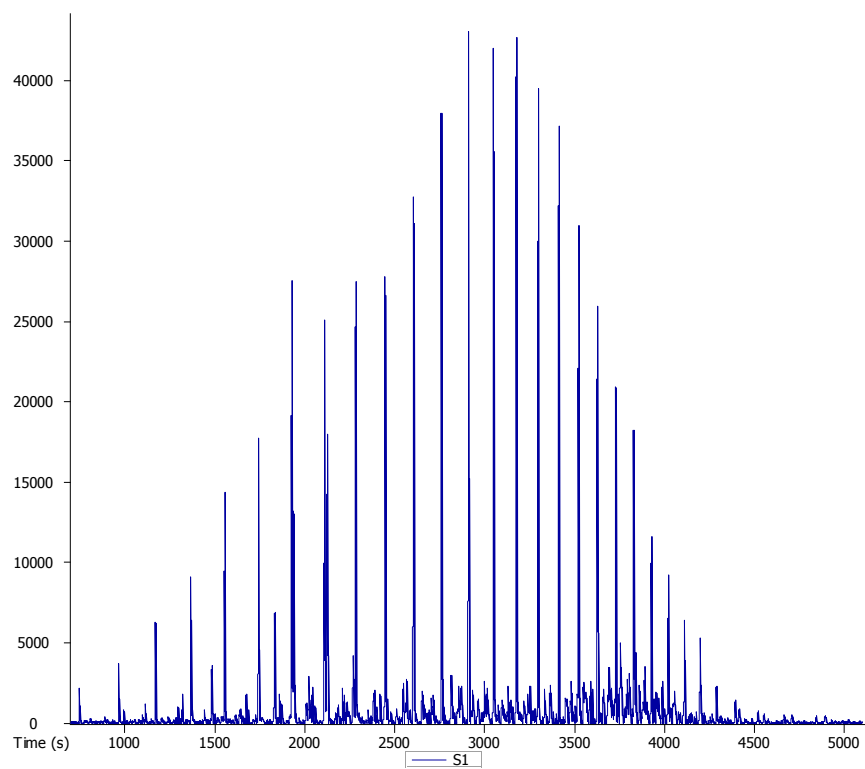
**Amostra AM-0860**



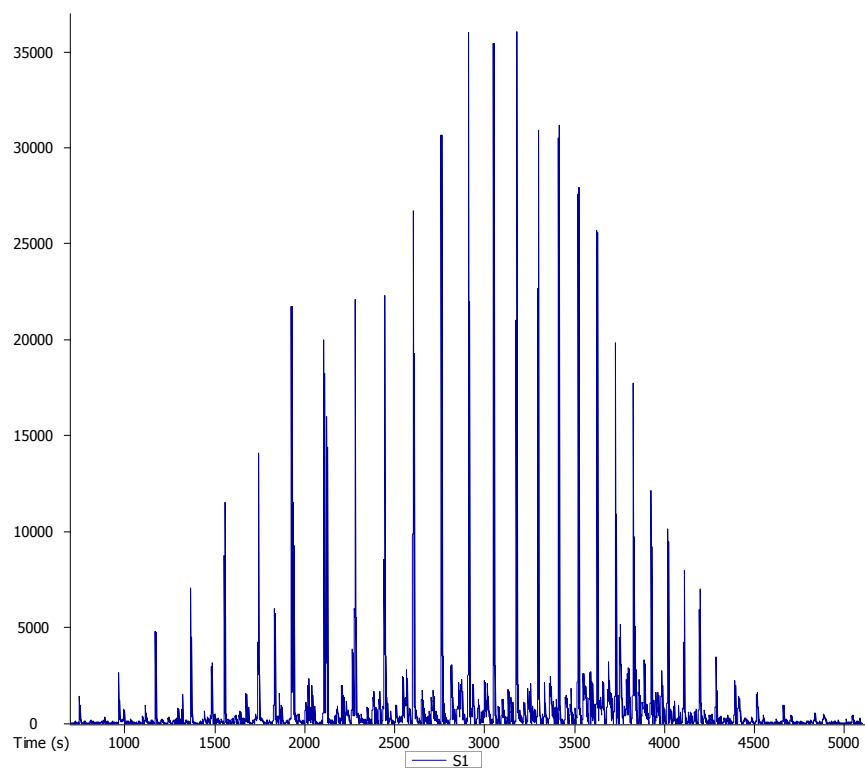
**Amostra AM-1194**



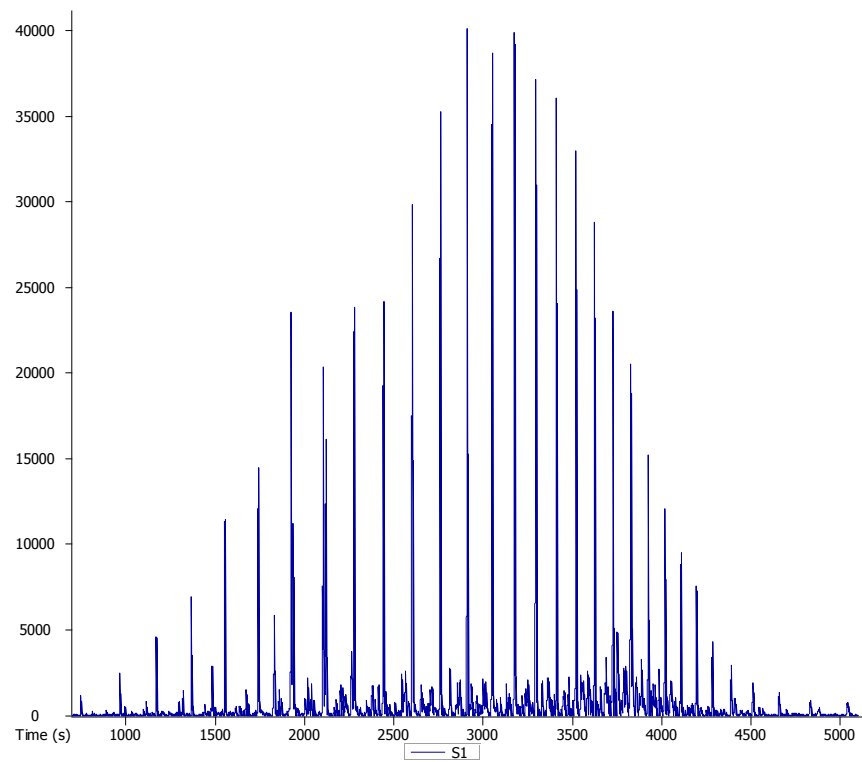
Amostra AM-1209



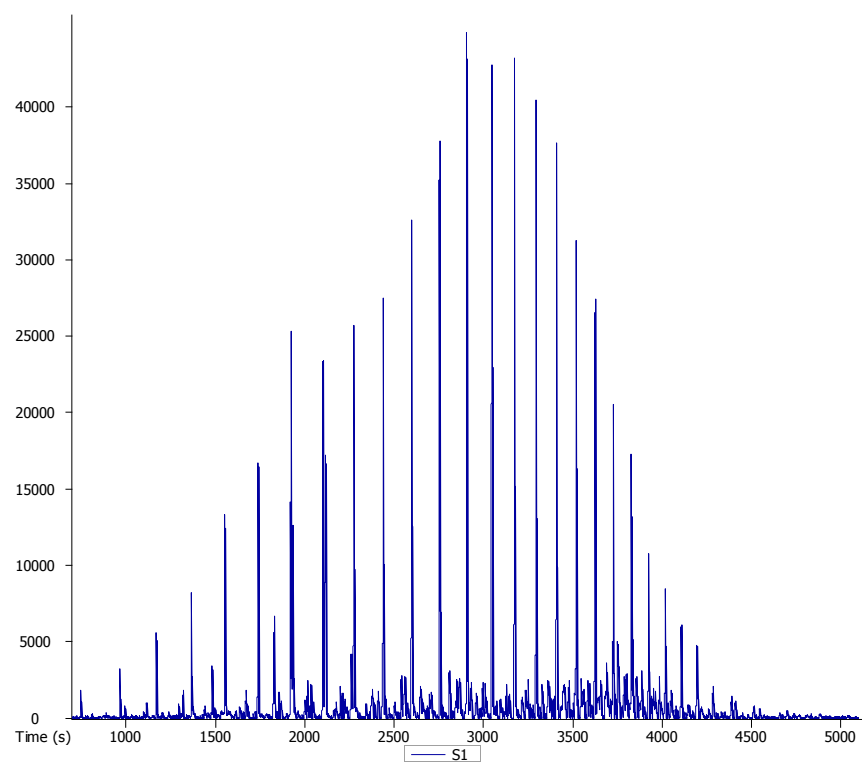
Amostra AM-0314



## Amostra AM- 0453



## Amostra AM-0071



III. Cromatograma de massas dos íons  $m/z$  128, 142, 152, 154, 156, 166, 178, 184, 198, 202, 212, 226, 228, 252, 276, 278 para a amostra AM-1209.

